ACADÉMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur d'Etat — Mention SCIENCES

REACTIONS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DANS L'OXYDIPROPIONITRILE ET LES MELANGES EAU — OXYDIPROPIONITRILE

par

Michel PERSIN

Soutenue le 13 Décembre 1979 devant la Commission d'Examen.

Président	M.	B.	TREMILLON,	Professeur à l'Université de Paris VI
	Mme	J.	COURTOT-COUPEZ,	Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale
Assesseurs	M.	G.	DURAND,	Professeur à l'Université de Montpellier II
	M.	J.Y.	GAL,	Professeur à l'Université de Montpellier II
	M.	C.	GAVACH,	Maître de Recherche au C.N.R.S.
	M.	G.	LAMATY,	Professeur à l'Université de Montpellier II

ATELIER DUPLICATION
— U.S.T.L. —

ACADÉMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur d'Etat – Mention SCIENCES

REACTIONS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DANS L'OXYDIPROPIONITRILE ET LES MELANGES EAU – OXYDIPROPIONITRILE

par

Michel PERSIN

Soutenue le 13 Décembre 1979 devant la Commission d'Examen.

Président	M.	B.	TREMILLON,	Professeur à l'Université de Paris VI
	Mme	J.	COURTOT-COUPEZ,	Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale
Assesseurs	M.	G.	DURAND,	Professeur à l'Université de Montpellier II
	M.	J.Y.	GAL,	Professeur à l'Université de Montpellier II
	M.	C.	GAVACH,	Maître de Recherche au C.N.R.S.
	M.	G.	LAMATY,	Professeur à l'Université de Montpellier II

ATELIER DUPLICATION
– U.S.T.L. –

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546012_0033

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DU LANGUEDOC

LISTE DES PROFESSEURS

Président : L. THALER

Vices-Présidents : MM. CORRIU, PIETRASANTA et NOUAZE

Doyens Honoraires à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

P. MATHIAS
B. CHARLES
A. CASADEVALL

Présidents Honoraires :

P. DUMONTET
J. ROUZAUD

Professeurs Honoraires de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

R. JACQUES	Ch. BOUHET	Ch. SAUVAGE
M. CASTERAS	J. SALVINIEN	J.M. MORETTI
E. TURRIERE	M. MOUSSERON	G. COUCHET
C. CAUQUIL	P. CHATELAIN	P. DEMANGEON
G. DENIZOT	A.M. VERGNOUX	J.P. ROIG
J. GRANIER	E. KAHANE	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeur Titulaires :

M. J. AVIAS..... Géologie
M. J.J. MOREAU..... Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES..... Mathématiques Pures
M. R. JOUTY..... Physique
M. R. LEGENDRE..... Zoologie

M.	I.	ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	Ch.	ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.	J.	ROBIN	Physique
M.	B.	PISTOULET	Physique
M.	A.	POTIER	Chimie Minérale
M.	R.	LAFONT	Physique
M.	R.	JACQUIER	Chimie
M.	J.	FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J.	REGNIER	Chimie
Mme	J.	CHARLES	Mathématiques
M.	J.	ROUZAUD	Chimie
M.	P.	CAILLON	Physique
M.	H.	CHRISTOL (E.N.S.C.M.)	Chimie
M.	H.	ANDRILLAT	Astronomie
Mme	G.	VERNET	Biologie Animale
M.	L.	CECCHI	Physique
M.	L.	EUZET	Zoologie
M.	C.	DELOUPY	Physique
M.	M.	MATTAUER	Géologie
M.	M.	SAVELLI	Physique
M.	R.	MARTY	Psychophysiologie
M.	A.	BONNET	Botanique
M.	G.	LAMATY	Chimie
Mme	S.	ROBIN	Physique
M.	R.	CORRIU	Chimie
Mme	N.	PARIS	Physiologie Végétale
M.	J.	ZARZYCKI	Sciences des Matériaux
M.	M.	MAURIN	Chimie Minérale
M.	L.	THALER	Paléontologie
M.	S.	GROMB	Chimie Physique
M.	J.V.	ZANCHETTA	Chimie Générale
M.	P.	SABATIER	Mathématiques
M.	F.	SCHUE	Chimie Organique
M.	E.	GROUBERT	Physique
M.	Ch.	CASTAING	Mathématiques
M.	M.	ROUZEYRE	Physique

M.	F.	PROUST	Géologie
M.	J.	PARIS	Biologie Animale
M.	A.	GROTHENDIECK	Mathématiques
M.	C.	DURANTE	Physique
M.	G.	BOUGNOT	Physique
M.	G.	LECOY	E.E.A.
M.	R.	GAUFRES	Chimie
M.	J.D.	BAYLE	Physiologie Animale
M.	J.L.	IMBACH	Chimie
M.	J.P.	FILLARD	E.E.A.
M.	N.	ROBY	Mathématiques
M.	Ph.	JEANTEUR	Biochimie
M.	M.	AMANIEU (I.S.I.)	Hydrologie et Mariculture
M.	A.	COMMEYRAS	Chimie Organique

Professeurs sans chaire :

M.	G.	TOURNE	Chimie
M.	J.	REMY	Géologie
Mme	H.	GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
M.	R.	LENEL	Biologie Animale
M.	A.	BASSOMPIERRE	Physique
M.	R.	JONARD	Botanique
M.	R.	CANO (I.U.T.)	Mesures Physiques
M.	P.	MOLINO	Mathématiques
M.	J.	LEGRAND	Physiologie Animale
M.	J.	D'AUZAC	Physiologie Végétale
M.	G.	BOUIX	Zoologie
M.	M.	DENIZOT	Biologie Végétale
M.	B.	BRUN	Chimie Physique
M.	L.	GIRAL	Chimie Organique
M.	J.P.	QUIGNARD	Zoologie
M.	Ph.	VIALLEFONT	Chimie
M.	A.	RAIBAUT	Zoologie
M.	P.	VITSE	Chimie Minérale
M.	J.	GRIMAUD (E.N.S.C.M.)	Chimie

M. J. GARCIA (I.U.T. NIMES)..... Génie Mécanique
M. P. LOUIS..... Géophysique Appliquée
M. Cl. BOCQUILLON..... Hydrologie
M. A. DONNADIEU..... Physique
M. M. LEFRANC..... Mathématiques
M. G. MASCHERPA..... Chimie
M. C. GOUT..... Physique
M. J.P. TRILLES (I.U.T.)..... Biologie Appliquée
M. F. HALLE..... Biologie Végétale
M. G. BORDURE (I.U.T.)..... Génie Electrique
M. J.P. NOUGIER..... Electronique
M. M. GODRON..... Ecologie Végétale
M. L. LASSABATERE (I.U.T.)..... E.E.A.
M. J. LAPASSET (I.U.T.)..... Physique Mesure Physique
M. M. AVEROUS (I.U.T.)..... Physique Génie Electrique
M. G. MAURY..... Chimie
M. G. LOUPIAS..... Mathématiques
M. R. BEN AIM (I.S.I.)..... Génie Chimique et Traitement des Eaux
M. J. CROUZET (I.S.I.)..... Biochimie Appliquée
M. L. COT (E.N.S.C.M.)..... Chimie
M. J.C. CHEFTEL (I.S.I.)..... Biochimie Appliquée à l'Alimentation
M. P. JOUANNA (I.U.T.)..... Génie Civil
M. H. MATHIEU (I.S.I.)..... E.E.A.

Professeurs Associés :

M. M. MICALI..... Mathématiques
M. H. BILGER..... Physique
M. G. AUBERSON..... Mathématiques

Professeurs Associés d'Université :

M. L. DAUZIER..... Physiologie Animale
M. P. GALZY..... Biochimie
M. C. MAURIN..... Biologie Animale
M. R. SENOUILLET..... Economie et Gestion
P. E. SERVAT..... Géologie

M. C. VAGO..... Biologie Animale

Mme M. VAN CAMPO..... Biologie Végétale

M. E. VERDIER..... Chimie

M. F. WINTERNITZ..... Chimie

Maîtres de Conférences :

M. R. HAKIM..... Mathématiques

M. F. LAPSCHER..... Mathématiques

Mlle M. LEVY (I.U.T.)..... Chimie

M. J. LAGARRIGUE (I.U.T.)..... Biologie Appliquée

M. Cl. DROGUE (I.S.I.)..... Hydrogéologie

M. P. GENESTE (E.N.S.C.M.)..... Chimie Physique Appliquée

M. Y. PIETRASANTA (E.N.S.C.M.)..... Chimie Appliquée

M. B. LEMAIRE (I.S.I.)..... Mathématiques Appliquées Informatique

M. M. VALADIER..... Mathématiques

M. J.L. ROBERT (I.U.T. Nîmes)..... Génie Electrique

M. O. MAISONNEUVE..... Mécanique

M. R. BRUNEL..... Physique

M. M. CADENE..... Physique

M. P. DELORD..... Physique

M. A. PAVIA..... Chimie

M. J.M. BESSIERE..... Chimie

M. J.P. BARD..... Géologie

M. P. BESANCON (I.S.I.)..... Physiologie de la Nutrition Appliquée à l'Alimentation

M. Y. NOUAZE..... Mathématiques

M. J. PETRISSANS..... Chimie

M. J.Y. GAL..... Chimie Analytique Appliquée

M. C. BENOIT..... Physique

M. H. GIBERT (I.S.I.)..... Génie Alimentaire

M. A. LIEGEOIS (I.S.I.)..... Automatique

M. B. TARODO DE LA FUENTE (I.S.I.)..... Biochimie Appliquée et Techniques des Matières Alimentaires

M. Y. ESCOUFIER..... Informatique

M. A. SANS..... Psychophysiologie

M. G. DURAND..... Chimie

M.	B.	FILLIATRE (I.S.I.)	Informatique et Gestion
M.	J.J.	MACHEIX	Physiologie Végétale
M.	P.	HINZELIN	Génie Civil
M.	Cl.	BOKSENBAUM	Informatique
M.	G.	CAMBON (I.S.I.)	E.E.A.
M.	J.	FERRIE (I.S.I.)	Informatique
M.	E.	AKUTOWICZ	Mathématiques
M.	Ch.	HEBANT	Paléobotanique
M.	J.	LANCELOT	Géophysique
M.	D.	AUVERGNE (I.S.I.)	E.E.A.
M.	B.	LEBLEU	Biochimie
M.	C.	JOUANIN	Physique
M.	M.	RIBES	Chimie
M.	J.P.	ROQUE	Chimie
M.	J.L.	AUBAGNAC	Chimie
M.	Cl.	ALIBERT	E.E.A.
Mlle	H.	ASTIER	Physiologie Animale
M.	F.	ARTHAUD	Géologie
M.	G.	ROYO	Chimie Organique - Mesures Physiques
M.	Ph.	FOUCOU (I.U.T.)	Sciences Economiques

Malgré ses nombreuses occupations, Monsieur le Professeur TREMILLON, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie Appliquée de l'E.N.S.C.P. me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je l'en remercie profondément ; en tant qu'un de ses anciens élèves je lui suis également reconnaissant de m'avoir initié à la Chimie Analytique.

Que malgré toutes les difficultés Monsieur le Professeur GAL, Directeur du Laboratoire de Chimie Analytique de l'U.S.T.L.; qui me fit confiance en m'acceptant dans son service et me confia un poste d'assistant soit assuré de ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur DURAND, Professeur de Chimie Analytique à l'E.N.S.C.M. d'avoir jugé avec bienveillance ce travail et de m'avoir encouragé à poursuivre.

Je suis très honoré de la participation au jury de Madame J. COURTOT-COUPEZ Professeur de Chimie Analytique à l'Université de BREST. Ses travaux sur un sujet voisin m'ont constamment guidé au cours de l'élaboration de ce travail.

Monsieur le Professeur LAMATY, Directeur du Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'U.S.T.L. et Monsieur C. GAVACH, Maître de Recherche au C.N.R.S. ont également accepté de juger ce travail, je les en remercie.

Je ne saurais oublier Mademoiselle COTTALORDA qui m'aida à synthétiser, distiller et purifier des litres et des litres d'oxydipropionitrile sans lesquels aucun travail n'était possible.

Mes remerciements vont également à Madame C. MALZAC, qui eut la patience de réaliser et de corriger inlassablement ce manuscrit.

Si parfois je fus soucieux sur l'issue de ce travail également lié à celui de thésards de 3ème cycle, je dois dire que sans la volonté d'aboutir à la résolution de leurs problèmes, je n'aurais jamais eu le courage de continuer.

Enfin, que ma femme et ma fille qui eurent la patience de me supporter aux moments difficiles ne se sentent pas oubliées.

REACTIONS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DANS L'OXYDIPROPIONITRILE ET LES MELANGES EAU - OXYDIPROPIONITRILE

Plan du travail

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : REACTIONS EN SOLUTION DANS L'OXYDIPROPIONITRILE PUR

CHAPITRE I : Propriétés générales de l'oxydipropionitrile 4

I-1- Obtention de l'oxydipropionitrile utilisable en électrochimie 4

I-1-1- Synthèse de l'oxydipropionitrile 4

I-1-2- Purification et méthode de contrôle du solvant 6

I-2- Propriétés physicochimiques de l'oxydipropionitrile 12

I-3- Utilisation de l'oxydipropionitrile 14

I-4- Conclusion 14

CHAPITRE II : Utilisation de l'oxydipropionitrile en électrochimie 16

II-1- Etude de la dissociation d'électrolytes monovalents 16

II-1-1- Rappel sur l'équation conductométrique 16

II-1-2- Conductivités équivalentes limites des sels 19

II-1-3- Conductivités équivalentes limites des ions 23

II-1-4- Essai d'interprétation 25

II-2- Etude de quelques systèmes de référence de potentiel 29

II-2-1- Etude du couple Ag/Ag^+ 30

II-2-2- Etude du couple Ferrocène-Ferricinium 32

II-3- Domaine d'électroactivité accessible dans l'oxydipropionitrile 36
II-3-1- Electrode à gouttes de Hg 36
II-3-2- Electrode de platine poli 38
II-3-3- Oxydation H_2O sur platine poli 41
II-3-4- Electrode de platine platiné 41
II-3-5- Electrode de graphite 41
II-4- Conclusion..... 43

CHAPITRE III : Etude de quelques systèmes oxydo-réducteurs simples 44
III-1- Systèmes Ag/Ag^+; $Hg/Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$ 44
III-1-1- Etude du système Ag/Ag^+ 44
III-1-2- Etude du système $Hg/Hg^{2+}_2/Hg^{2+}$..... 44
III-2- Etude de la réduction polarographique des ions alcalins 50
III-2-1- Réduction des ions sodium 52
III-2-2- Réduction des ions potassium..... 55
III-2-3- Réduction des ions lithium 56
III-2-4- Réduction des ions rubidium et cesium 56
III-3- Etude des systèmesoxydo-réducteurs de l'iode 60
III-3-1- Etude voltampérométrique 60
III-3-2- Détermination des potentiels normaux des couples I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 64
III-4- Conclusion 66

CHAPITRE IV : Réaction de formation de complexe dans l'oxydipropionitrile 68
IV-1- Complexe triiodure 68
IV-2- Complexes de l'ion argent avec les halogénures 71
IV-2-1- Complexes avec les ions chlorure et bromure 73
IV-2-2- Complexes avec les ions thiocyanate 74
IV-2-3- Complexes avec les ions iodure 76
IV-3- Complexes des ions mercure avec les halogénures 78
IV-3-1- Complexes avec les ions iodure 79
IV-3-2- Complexes avec les ions bromure ou chlorure 82
IV-4- Conclusion..... 86

CHAPITRE V : Réactions acide-base dans l'oxydipropionitrile 88

V-1- Généralités 88

V-2- Recherche d'un acide fort dans l'oxydipropionitrile 90

V-2-1- Etude du fonctionnement de l'électrode à hydrogène 90

V-2-2- Etude du fonctionnement de l'électrode de verre 93

V-3- Etude de la dissociation des acides HA 93

V-3-1- Etude potentiométrique 96

V-3-2- Etude conductométrique 101

V-3-3- Détermination de quelques constantes d'homoconjugaison d'acide HA.....104

V-4- Etude de la dissociation des acides HB^+.....108

V-4-1- Etude potentiométrique 110

V-4-2- Etude conductométrique 114

V-5- Utilisation de l'oxydipropionitrile pour titrer les bases faibles et différencier les acides forts dans l'eau 116

V-6- Utilisation d'un indicateur électrochimique de mesure du pH dans l'oxydipropionitrile : le système quinone hydroquinone 118

V-7- Conclusion.....119

CHAPITRE VI : Phénomènes de solvatation dans l'oxydipropionitrile 122

VI-1- Rappels thermodynamiques 123

VI-1-1- Solvatation des molécules 123

VI-1-2- Solvatation des ions individuels.....124

VI-2- Détermination des coefficients d'activité de transfert de l'eau à l'oxydipropionitrile.....129

VI-2-1- Solvatation des cations.....129

VI-2-2- Solvatation des anions 136

VI-2-3- Solvatation de quelques molécules.....137

VI-3- Conclusion 140

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DU PARTAGE D'ESPECES CHIMIQUES ENTRE L'EAU SATUREE D'OXYDIPROPIONITRILE ET L'OXYDIPROPIONITRILE SATURE D'EAU EXTRACTION PAR L'OXYDIPROPIONITRILE

CHAPITRE I : Propriétés physicochimiques des mélanges eau-oxydipropionitrile 143

I-1- Diagramme de solubilité des deux cosolvants 143

I-2- Etude de quelques grandeurs physicochimiques des mélanges H_2O-ODPN 143

I-3- Analyse des résultats 147

I-3-1- Cas des mélanges riches en eau 147

I-3-2- Cas des mélanges riches en ODPN 150

CHAPITRE II : Propriétés solvatantes des mélanges eau-oxydipropionitrile 153

II-1- Rappel concernant la solvatation d'espèces ioniques dans les mélanges eau-oxydipropionitrile 153

II-1-1- Cas du cation Ag^+ et du proton 153

II-1-2- Cas des anions halogénures 153

II-2- Détermination des coefficients d'activité de transfert de la molécule I_2 et du complexe I_3^- 155

II-3- Conclusion 156

CHAPITRE III : L'oxydipropionitrile solvant utilisable en extraction liquide-liquide 157

III-1- Echelle d'acidité dans les deux zones de démixtion 157

III-2- Extraction d'acideset de bases par l'oxydipropionitrile 159

III-2-1- Détermination des coefficients de distribution des acides 159

III-2-2- Déplacement des équilibres d'extraction des acides par effet de sels 161

III-2-3- Conséquences sur l'extraction des substances tampons 162

III-3- Extraction d'une substance complexante: la 1-10 phenanthroline.....165
III-3-1- Etude de l'influence du pH de la phase aqueuse 165
III-3-2- Modification du rendement d'extraction de la 1-10 phenanthroline en présence de sels.....165
III-4- Applications à la mise au point de séparations par extraction d'élément métallique.....166
III-5- Conclusion 168

CONCLUSION GENERALE 169

ANNEXES 171

BIBLIOGRAPHIE 177

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

L'oxydipropionitrile technique est coûteux, le solvant commercial purifié l'est encore plus (5.000 F/l). L'étude de la chimie en solution dans un tel milieu est peu compatible avec les finances d'un petit laboratoire. Il fallait donc le synthétiser à partir des produits de base (eau et acrylonitrile) et pouvoir en produire des quantités suffisantes, cela a été assuré avec du matériel de fortune pour une production aussi importante.

Une fois ce travail préliminaire accompli ainsi que la purification correcte du solvant réalisée, deux voies s'offraient à nous :

- approfondir un domaine particulier dans un solvant peu connu jusqu'à présent,
- étudier plus superficiellement quelques propriétés chimiques en solution dans ce solvant et essayer de dégager des utilisations possibles.

C'est cette deuxième voie plus facile je l'avoue que j'ai choisie, le lecteur ressentira peut-être une impression d'inachevé dans certains chapitres de ce travail.

M. PERSIN

- INTRODUCTION -

L'oxydipropionitrile a surtout été utilisé comme phase stationnaire de chromatographie gaz liquide ou liquide liquide, différents paramètres et grandeurs thermodynamiques de rétention de soluté ont pu être déterminés par analyse des chromatogrammes. L'oxydipropionitrile a été également proposé comme solvant d'extraction des composés aromatiques dans les distillats de pétrole, l'étude thermodynamique des ternaires heptane-oxydipropionitrile-toluène ou benzène-oxydipropionitrile-heptane montre sa faible affinité pour les alcanes.

Bien qu'elle puisse contribuer à la résolution de problèmes liés à la chromatographie, à notre connaissance aucune étude systématique de la chimie en solution n'avait été entreprise à ce jour. En raison du caractère polaire et de la forte constante diélectrique du milieu, l'utilisation des méthodes électroanalytiques d'analyse est cependant bien adaptée à l'investigation des propriétés chimiques dans l'oxydipropionitrile.

Dans la première partie de ce travail consacré à l'oxydipropionitrile pur, nous avons cherché à préciser les conditions d'utilisation de ce solvant en électrochimie notamment par l'étude de la dissociation d'électrolytes et du domaine d'électroactivité accessible dans ce milieu. Différentes réactions chimiques en particulier de formation de complexes, d'oxydoréduction sont décrites et comparées avec celles observées dans d'autres solvants du même type. L'étude des réactions acide base dans l'oxydipropionitrile a été plus abondamment développée et nous a permis d'établir une échelle d'acidité permettant d'envisager des applications au titrage de bases très faibles dans l'eau.

La seconde partie est plus particulièrement consacrée à l'étude des mélanges eau-oxydipropionitrile, celui-ci étant peu miscible à l'eau son utilisation comme solvant d'extraction justifie ce travail. La connaissance de l'évolution des propriétés solvatantes des mélanges eau-oxydipropionitrile en particulier dans les deux zones de démixtion permet de prévoir les conditions optimales à réaliser pour l'extraction quantitative de complexes chargés en phase aqueuse. Par le choix correct du contre ion associé

au complexe extrait et des conditions de pH en phase aqueuse des séparations sélectives peuvent être envisagées et mises au point de façon raisonnée, ces données peuvent être utiles pour les séparations par chromatographie en phase liquide utilisant l'oxydipropionitrile comme phase mobile.

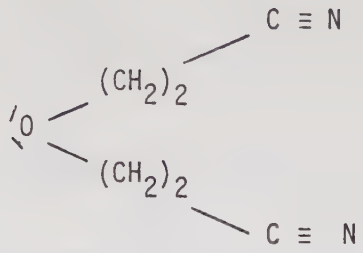
P R E M I E R E P A R T I E

REACTIONS EN SOLUTION DANS L'OXYDIPROPIONITRILE

CHAPITRE 1

PROPRIETES GENERALES DE L'OXYDIPROPIONITRILE

Le ββ' oxydipropionitrile ou dicyano-diéthyl-éther est un composé organique de formule :



Pour des raisons de commodité d'écriture nous le nommerons fréquemment au cours de ce travail : ODPN.

I-1- Obtention d'oxydipropionitrile utilisable en électrochimie :

I-1-1- Synthèse de l'ODPN :

L'ODPN technique étant un composé relativement cher (1.200 F/l) il était nécessaire d'envisager sa redistillation avant tout travail, compte tenu du rendement de la distillation d'environ 50 %, nous avons dû renoncer à cette méthode pour des raisons de coût évidentes. Cela nous a conduits à envisager d'effectuer la synthèse de ce solvant au laboratoire. Parmi les principales méthodes de synthèse, on peut citer l'action de l'acide adipique sur l'éther alcool $(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2O$ en présence de cyanure de sodium (1), la réaction s'effectue à 250°C pendant 4 h, après distillation sous vide on obtient l'ODPN avec un rendement de 45 %.

Pour notre part, nous avons préféré utiliser la méthode mise au point par SELCER et De BARDE (2) qui consiste à faire réagir l'eau sur l'acrylonitrile

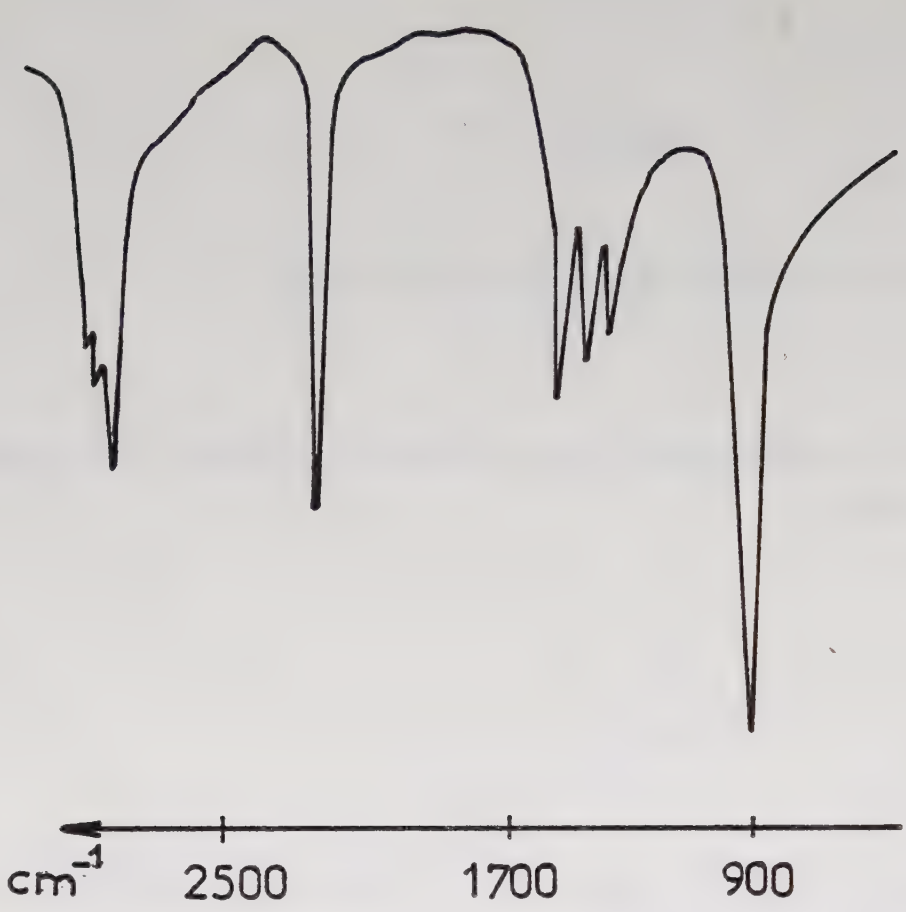


Fig. 1 : Spectre infra-rouge de l'oxydipropionitrile (pastille de KBr)

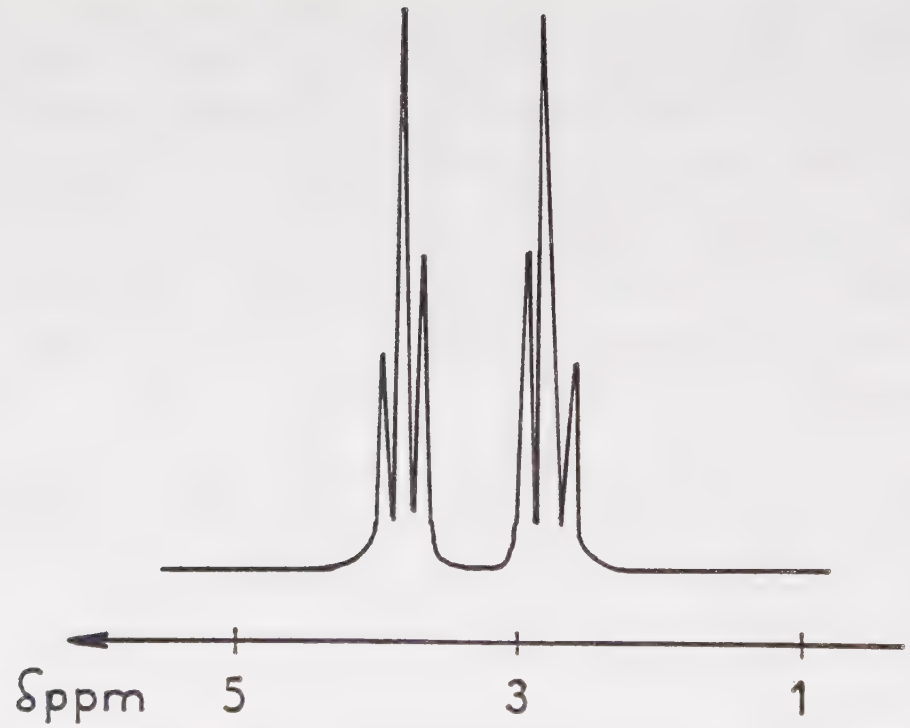


Fig. 2 : Spectre RMN de l'oxydipropionitrile par rapport au TMS.

en présence de soude utilisée comme catalyseur.

$$H_2O + 2\,CH_2 = CHCN \rightarrow O\begin{matrix}\nearrow (CH_2)_2 - CN \\ \searrow (CH_2)_2 - CN\end{matrix}$$

intermédiairement il se forme de l'éthylène cyanhydrine qui peut se condenser sur une molécule d'acrylonitrile.

$$HO - (CH_2)_2 - CN + CH_2 = CH\,CN \rightarrow O\begin{matrix}\nearrow (CH_2)_2 - CN \\ \searrow (CH_2)_2 - CN\end{matrix}$$

Le mélange réactionnel comprenant un excès d'acrylonitrile est mis à reflux jusqu'à atteindre la température de 75°C, on arrête la réaction par neutralisation de la soude avec de l'acide sulfurique concentré. L'excès d'acrylonitrile est éliminé par distillation à pression normale, on filtre le sulfate de sodium formé et l'on distille le résidu huileux sous vide de 0,1 Torr. On isole ainsi la fraction passant à 100°C, le ββ' ODPN. Le rendement en produit utilisable de cette synthèse est voisin de 15 % sans recyclage de l'acrylonitrile en excès, ceci conduit à un prix de revient du litre d'ODPN de 400 F (on peut cependant recycler l'acrylonitrile pour augmenter le rendement).

I-1-2- Purification et méthode de contrôle du solvant :

L'analyse des spectres RMN et infrarouge du produit précédemment isolé montre (fig 1 - 2) qu'il s'agit bien de l'oxydipropionitrile; néanmoins l'utilisation directe d'un tel solvant s'est avérée illusoire pour notre travail, nous avons donc mis au point une méthode de purification et de contrôle du solvant permettant d'obtenir des échantillons utilisables en électrochimie.

a) - Contrôle polarographique du solvant :

L'analyse du polarogramme d'une solution 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium préparé avec un solvant distillé sous vide d'air montre la présence

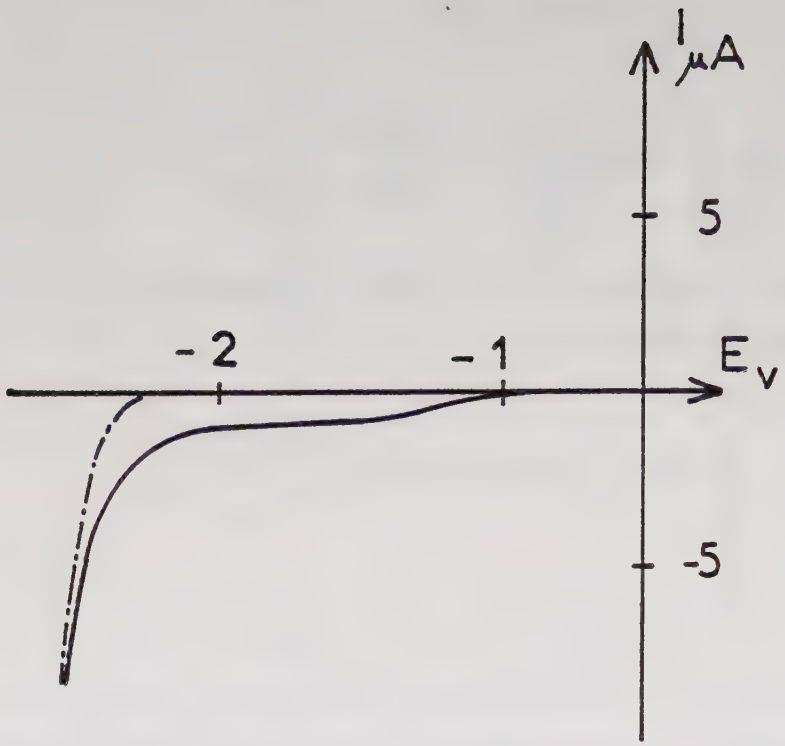


Fig. 3 : Contrôle polarographique de l'oxydipropionitrile (électrolyte Bu_4NClO_4 0,1 M)

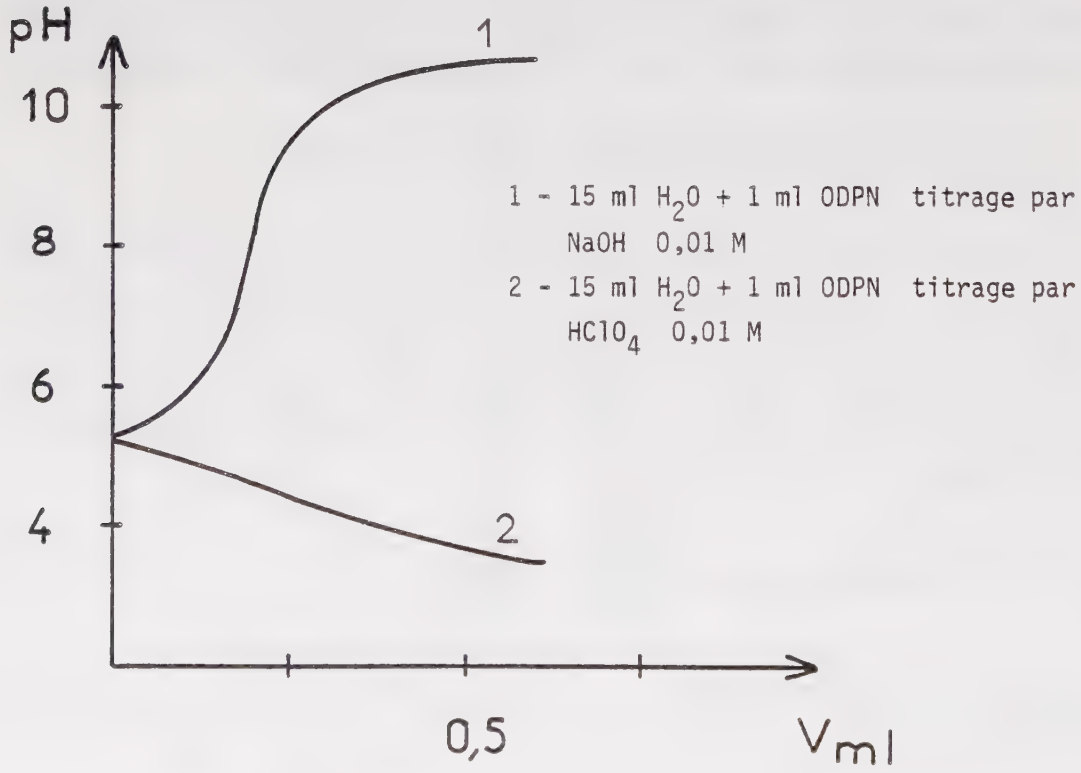


Fig. 4 : Contrôle acidimétrique de l'oxydipropionitrile

d'une vague de réduction de 1 µA environ et de potentiel de demi-vague - 1,2 V. Si la distillation est menée sous vide d'azote ou d'argon, on n'observe plus cette vague polarographique. Il semble donc que cette impureté puisse provenir d'une altération de l'ODPN au contact de l'air à haute température (fig. 3) (T_{eb} = 105°C sous 0,1 Torr).

Si l'utilisation d'un tel solvant s'est avérée satisfaisante pour notre travail en électrochimie nous avons pu nous rendre compte qu'il était encore inutilisable pour effectuer des mesures acidimétriques précises ; cela nous a conduits à la mise au point d'autres méthodes de contrôle.

b) - Contrôle acidimétrique du solvant :

Le dosage de 1 ml d'ODPN distillé dilué dans 15 ml d'eau par de la soude 10^{-2}M montre la présence d'une impureté acide dont la teneur dépend du soin apporté au contrôle de la distillation. Le même dosage effectué par de l'acide perchlorique 10^{-2}M montre la présence d'une impureté basique, celle-ci ayant une force très faible comme l'indique la figure 4 puisqu'il n'existe aucun point équivalent mais une simple déformation par rapport à ce que l'on observe lors de l'addition d'acide dans l'eau. L'ODPN contient donc à la fois un acide et une base comme impureté, l'allure des courbes de titrage suggère qu'il peut s'agir en fait d'une base et de son acide conjugué de pK voisin de 5,5*. Il est facile de déterminer la concentration de l'acide au cours du titrage par la soude.

Le titrage d'une solution d'acide perchlorique 5.10^{-4}M dans l'eau puis en présence de 1 ml d'ODPN par la soude montre un déplacement du point équivalent par excès, on dose alors la somme acide perchlorique et impureté acide (fig. 5). Le titrage d'une solution de soude $5\ 10^{-4}$M dans l'eau puis en présence de 1 ml d'ODPN par de l'acide perchlorique, montre un déplacement du point équivalent par défaut, la soude réagit sur l'impureté acide pour donner la forme basique, on dose donc la soude restante, l'espèce basique conjuguée étant trop faible pour être titrée,on observe une simple déformation de la courbe de titrage au-delà du point équivalent, comme l'indique la figure 6. Il n'y a pas de lien apparent entre cette impureté acido basique et la vague polarographique observée dans le cas où le solvant est distillé sous atmosphère non inerte.

* A titre de comparaison, le titrage d'un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium à concentration équivalente par un acide puis une base donne des résultats similaires , ce qui permet d'accorder quelque crédit à notre hypothèse.

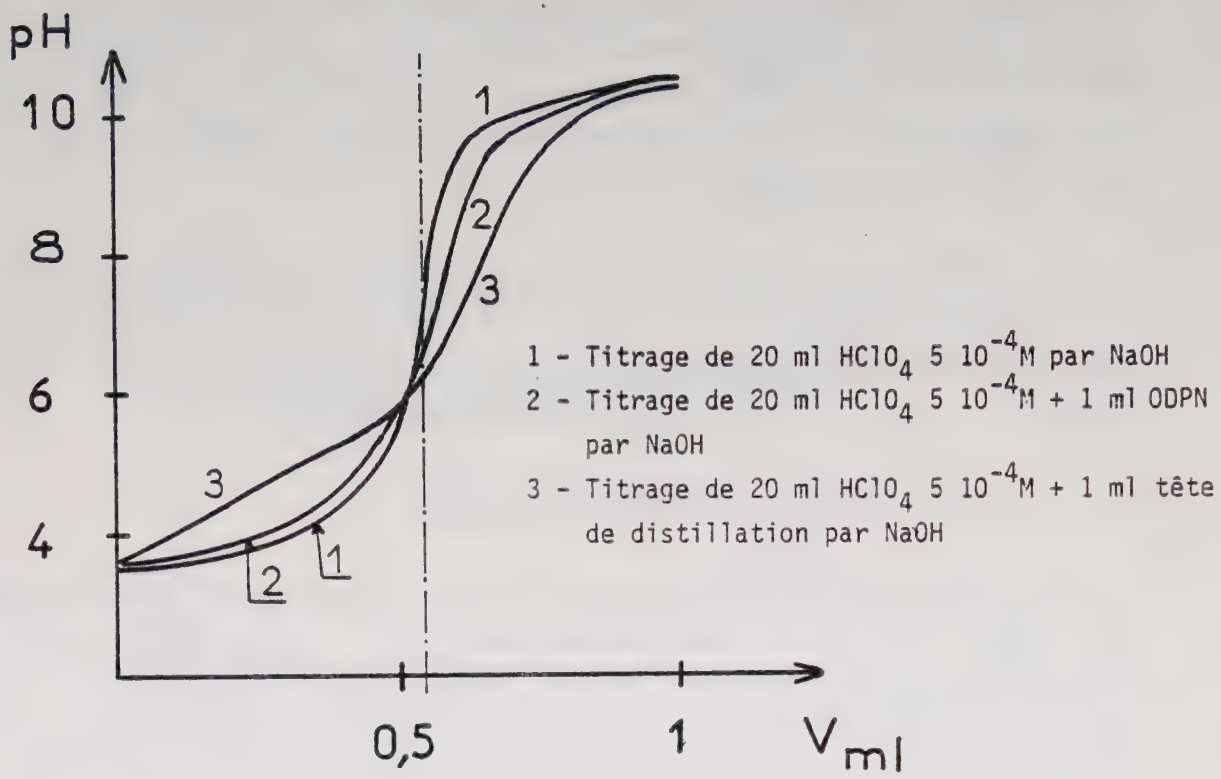


Fig. 5 : Contrôle acidimétrique de l'oxydipropionitrile

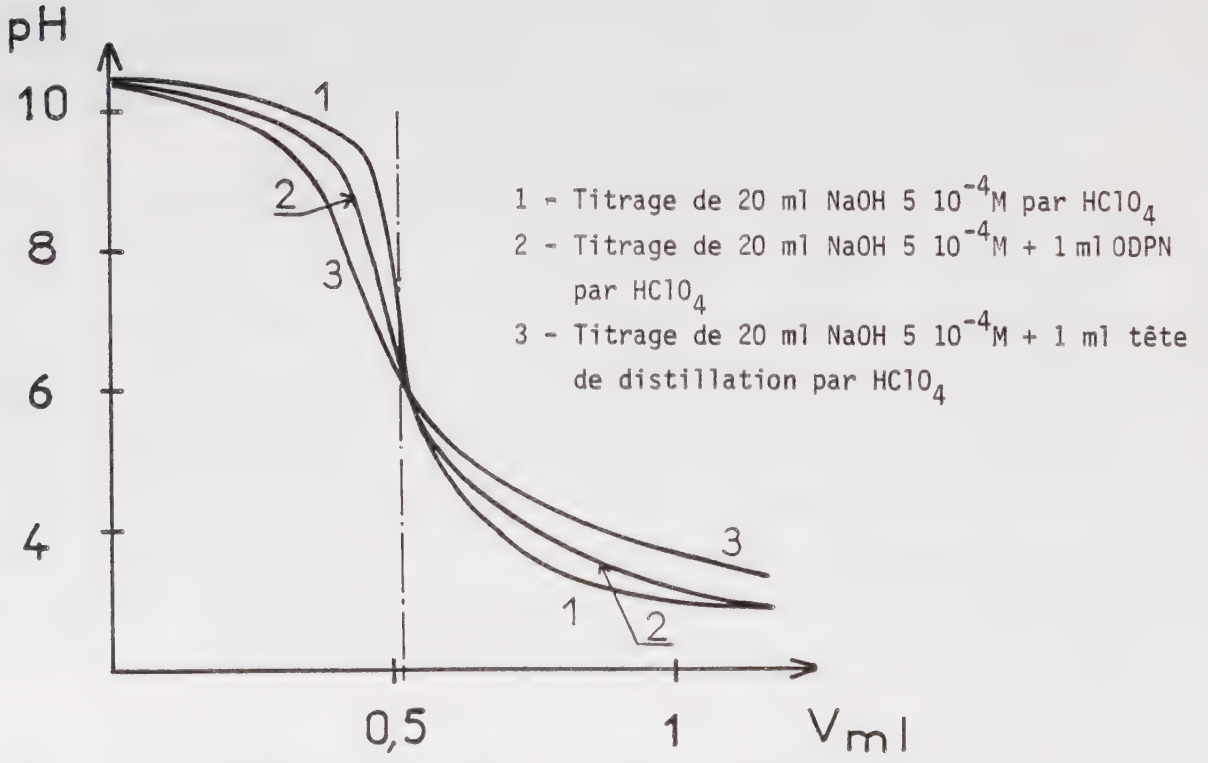


Fig. 6 : Contrôle acidimétrique de l'oxydipropionitrile.

c) - Purification du solvant distillé :

La teneur en impureté acide peut être notablement diminuée si l'on prend soin de neutraliser soigneusement la solution avant distillation par de l'ammoniaque concentrée, le sel formé est filtré. Toutefois après distillation, il subsiste toujours des traces d'acide que l'on peut doser facilement, montrant ainsi que la dégradation s'effectue aussi en cours de distillation.

Le solvant fraîchement distillé dans ces conditions est alors chromatographié sur colonne de diamètre 3 cm remplie d'alumine Merck neutre de granulométrie 60 Å activée à 0,4 % d'eau par le fabricant . Quoique variable selon les lots distillés 250 g d'alumine permettent de traiter environ 500 ml de solvant. Au cours du passage sur colonne nous avons adopté un débit d'environ 2 ml par minute.

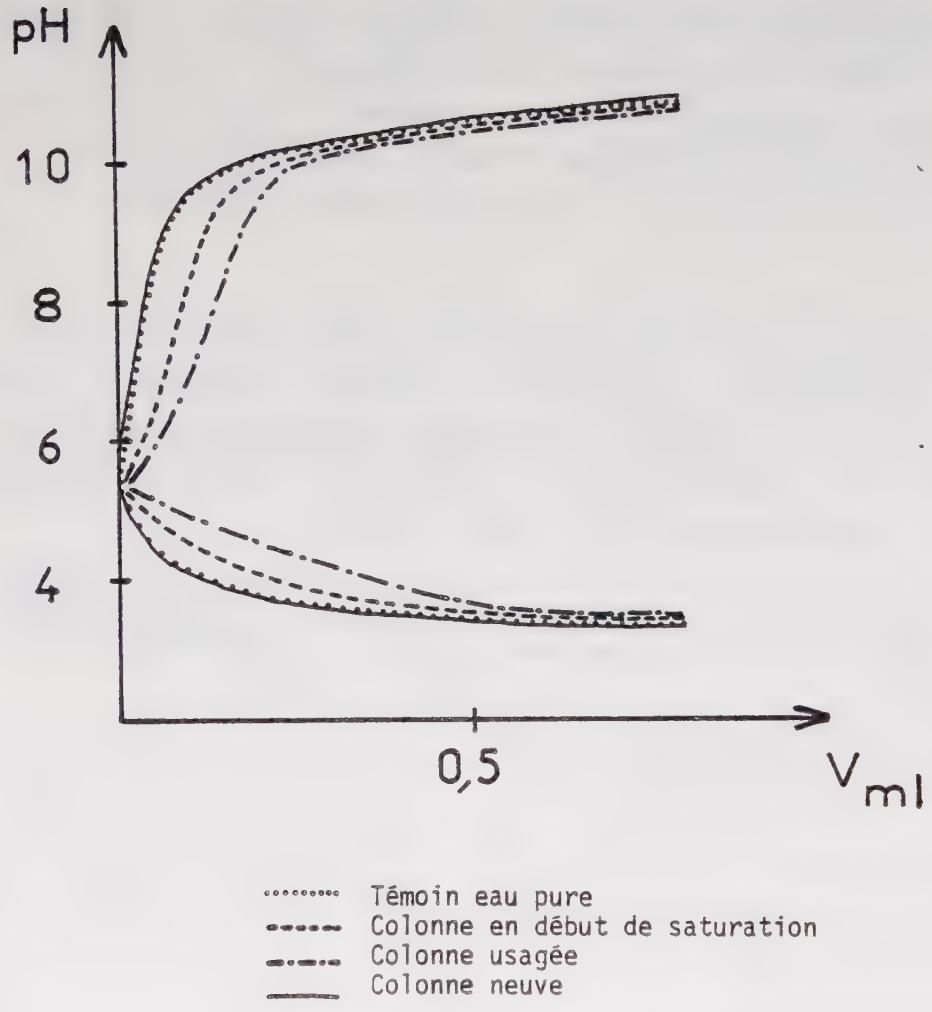
Dans ces conditions il est possible d'obtenir un ODPN exempt d'impureté acido-basique dont la teneur en base peut être appréciée en comparant la courbe pH = f(vol acide) lors de l'addition d'acide dans l'eau pure ou additionnée d'un ml d'ODPN (fig.7). Dans le tableau I nous avons résumé les principales étapes montrant l'évolution de la purification observée.

Etape	Teneur en acide	Conductivité spécifique
Fin de synthèse	$2{,}2\ 10^{-2}$M	
Après neutralisation avec NH_3	~ 0	
Fin de distillation	2.10^{-3}M	4 à $8.10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$
Après passage sur Al_2O_3	$< 10^{-4}$M	$< 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

Tableau I : Contrôle analytique du solvant

Lorsque la colonne d'alumine est saturée, la courbe obtenue tend progressivement vers celle observée avant passage sur alumine, il est donc particulièrement aisé de suivre l'efficacité du traitement de purification du solvant.

Fig. 7 : Evolution de la qualité du solvant après passage sur colonne d'alumine : titrage de 1 ml d'ODPN dans 15 ml H_2O



L'ensemble de ces résultats permet de disposer d'une méthode de purification de l'ODPN, celle-ci, quoique assez longue, s'est avérée nécessaire en particulier lors de l'étude des réactions acide base. Elle est également très utile pour purifier l'ODPN commercial qui contient les mêmes impuretés que celles résultant de notre propre synthèse. Nous n'avons pas identifié avec précision cette impureté qui probablement provient de l'hydrolyse de l'éthylène cyanhydrine apparaissant intermédiairement en cours de synthèse.

I-2- Propriétés physico-chimiques de l'ODPN :

Les principales propriétés physiques de l'ODPN ont été résumées dans le tableau II. L'ODPN est liquide dans un grand domaine de température. Son fort moment dipolaire et sa constante diélectrique élevée en font a priori un solvant de choix pour les études électrochimiques. Sa forte viscosité peut être avantageuse lors de la mise en œuvre de méthodes d'analyse utilisant des régimes de diffusion non stationnaires.

L'ODPN est un bon solvant des composés aromatiques par contre les alcanes y sont peu solubles. Il n'est pas entièrement miscible à l'eau et il existe une importante lacune de miscibilité comprise entre 0,018 et 0,6 en fraction molaire d'ODPN (3).

L'ODPN solvant polaire est choisi comme référence dans l'échelle de polarité chromatographique, P. CHOVIN lui attribue l'indice maximum 1. Ses propriétés acide base, au sens de LEWIS ont été étudiées par chromatographie ; CHOVIN le range dans la catégorie des solvants accepteurs d'électrons. Ces résultats ont été confirmés (7 - 8) et sont dus à la présence de la triple liaison carbone azote.

La mesure du paramètre Z selon la méthode de E.M. KOSOWER (9) qui représente d'après T.M. KRYGOWSKY (10) l'acidité de Lewis du solvant conduit à penser que l'ODPN est un acide de Lewis plus fort que le HMPT mais moins fort que le carbonate de propylène (11).

L'ODPN n'est pas un composé très stable thermiquement il se décompose aux environs de 100°C. Il résiste aux acides forts mais est décomposé en eau

Constante	Valeur	Référence
Masse molaire	124	
Point d'ébullition	155°C (5 Torr)	(3)
	120°C (1 Torr)	(4)
	110°C (0,5 Torr)	✳
Point de fusion	- 26,3°C	(3)
Constante diélectrique ε	66,6	(5)
Moment dipolaire μ	4,9 D	(5)
Densité d^{25}_{4}	1,0504 (20°C)	(6)
	1,043 (30°C)	(6)
Indice de réfraction n_D	1,4399 (25°C)	(6)
	1,4397 (25°C)	(3)
	1,4390 (25°C)	✳
Viscosité	8 cp 30°C	(3)
	9,4 cp 25°C	✳

Tableau II : Principales constantes physiques de l'oxydipropionitrile

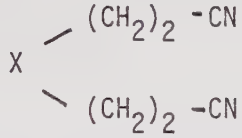
✳ Nos propres mesures.

et en acrylonitrile par la soude ou les bases relativement fortes, cette réaction est d'autant plus rapide que le milieu contient de l'eau en quantité plus importante (12).

I-3- Utilisation de l'oxydipropionitrile :

La principale utilisation de l'oxydipropionitrile est son emploi comme phase stationnaire de chromatographie gaz liquide et liquide-liquide; mis à part les résultats analytiques, de nombreux paramètres thermodynamiques de rétention de solutés ont été déterminés sur cette phase, on peut citer l'étude du caractère électrodonneur des oxetannes dialkylés réalisée par G. CASTEIGNAU (8) .

Depuis les travaux de SKINNER mentionnant la grande affinité des dinitriles de formule générale :



pour les composés aromatiques, l'ODPN a été utilisé au laboratoire pour extraire les carbures aromatiques dans les distillats de pétrole. Des études de diagrammes ternaires alcane-aromatique ODPN ont été publiées, l'ODPN apparaît comme le plus sélectif des dinitriles (3-6-13-14-15).

Des études thermodynamiques portant sur divers ternaires contenant de l'ODPN ont été également entreprises. On peut citer les ternaires ODPN eau-pentanol (16), ODPN-eau-alcool butylique (17), ODPN-acide isobutyrique-eau (18).

En chimie organique on peut mentionner la synthèse de nouveaux polyamides selon la réaction de RITTER à partir de l'ODPN (19).

I-4- Conclusion :

Malgré des propriétés physico-chimiques intéressantes, l'ODPN n'a jusqu'à présent eu que des utilisations ponctuelles, peut-être en raison de son

prix et de la difficulté d'élaboration. Aucune étude systématique de la chimie dans ce milieu n'a été entreprise, nous pensons que la connaissance des propriétés en solution permettrait de mieux comprendre les utilisations antérieures de ce solvant et d'envisager des développements intéressants concernant les séparations par extraction.

CHAPITRE II

UTILISATION DE L'OXYDIPROPIONITRILE EN ELECTROCHIMIE

II-1- Etude de la dissociation d'électrolytes monovalents :

L'ODPN solvant polaire et de forte constante diélectrique, semble devoir totalement dissocier les espèces ioniques; néanmoins comme nous le verrons c'est un solvant peu solvatant, des équilibres d'association peuvent alors se rencontrer et se superposer aux phénomènes primaires. Il est donc important de connaître l'état de dissociation de quelques électrolytes couramment utilisés en électrochimie.

Nous avons donc consacré cette partie de notre travail ayant fait l'objet d'une publication ([20]), à l'étude de la dissociation de quelques sels monovalents dans le but de montrer leur utilisation comme électrolyte support en électrochimie. L'emploi d'électrolytes non totalement dissociés rend l'exploitation des courbes intensité potentiel et des mesures potentiométriques plus délicates et l'on doit tenir compte des constantes de dissociation des électrolytes.

II-1-1- Rappel sur l'équation conductimétrique :

Nous rappelons que sous l'action d'un champ électrique les ions en solutions sont soumis à différentes forces; celles-ci sont au nombre de quatre principales :

- force due au champ électrique,
- force due au freinage par les molécules de solvant,
- force de freinage des ions due à l'action de l'atmosphère ionique, entourant chaque ion, celui-ci devant au cours de son déplacement

refaire son atmosphère tandis que l'atmosphère de charges opposées doit se détruire derrière lui,
- force due au freinage des molécules de solvant entraînées dans le sillage des ions.

Ces deux derniers effets sont liés à la concentration électrolytique et deviennent négligeables lorsque la concentration tend vers zéro.

On définit la conductivité équivalente Λ de l'électrolyte AB par la relation :

$$\Lambda = \frac{1000\ X}{C}$$

où X est la conductivité exprimée en $\Omega^{-1}cm^{-1}$, C la concentration de l'électrolyte, Λ s'exprime alors en $\Omega^{-1}cm^{2}eq^{-1}$.

FUOSS et ONSAGER ont montré que la variation de la conductivité équivalente limite Λ en fonction de la concentration peut se mettre dans le cas des électrolytes monovalents sous la forme :

$$\Lambda = \Lambda_o - S\sqrt{C} + E\,C \log C + J(a)C + J_{3/2}(a)\,C^{3/2} \qquad (21)$$

équation dans laquelle Λ_o est la conductivité équivalente limite à dilution infinie S, E, J(a), $J_{3/2}(a)$ étant donnés par les relations suivantes :

$$S = \alpha\,\Lambda_o + \beta$$
$$E = E_1\Lambda_o - E_2$$
$$J(a) = \sigma_1\Lambda_o + \sigma_2$$
$$J_{3/2}(a) = \sigma_3\Lambda_o + \sigma_4$$

où α, β, E_1, E_2 ne dépendent que de la température T, de la constante diélectrique du solvant ε et de sa viscosité η_o ; σ_1, σ_2, σ_3, σ_4 sont en outre fonction du paramètre (a) qui représente la distance minimale d'approche des ions.

D'après FUOSS et ACCASCINA (22) pour une température de 298°K on a :

$$\alpha = \frac{159,350}{(\varepsilon_{25})^{3/2}} \qquad E_1 = \frac{2,5559\ 10^5}{\varepsilon_{25}^{\ 3}}$$

$$\beta = \frac{4,7779}{\eta_{25}\ \varepsilon_{25}^{1/2}} \qquad E_2 = \frac{1122,3}{\eta_{25}\ \varepsilon_{25}^{\ 2}}$$

Dans le cas d'un électrolyte non totalement dissocié, on ne doit considérer que la concentration d'électrolyte effectivement dissociée soit $\alpha' c$ où α' est le coefficient de dissociation d'Ostwald :

$$K = \frac{\alpha'^2\ c}{1 - \alpha}$$

Dans ces conditions, l'équation de FUOSS et ONSAGER peut s'écrire :

$$\frac{1000\ \chi}{\alpha' c} = \Lambda_o - S\sqrt{c\alpha'} + E\alpha' c \operatorname{Log} \alpha' c + J(a)\ c\ \alpha' + J_{3/2}(a)(c\alpha')^{3/2}$$

Dans la mesure où la dissociation est suffisamment faible, les termes en $\sqrt{c}$, c et $c^{3/2}$ sont négligeables et l'équation devient :

$\Lambda \simeq \alpha' \Lambda_o$, ce qui permet d'atteindre α'.

KRAUS et BRAY ont alors transformé l'expression de K et obtiennent la relation :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{c\Lambda}{K\Lambda_o^{\ 2}}$$

en portant $1/\Lambda$ en fonction de $c\Lambda$, on obtient une droite de pente $1/K\Lambda_o^{\ 2}$ et d'ordonnée à l'origine $1/\Lambda_o$, ce qui permet de déterminer la constante de dissociation des électrolytes faibles.

II-1-2- Conductivités équivalentes limites des sels :

Notre but étant simplement d'apprécier l'état de dissociation des sels dans l'ODPN, les valeurs des conductivités équivalentes limites que nous proposons ne constituent qu'une première approche des résultats. Les conductivités des solutions ont été déterminées à l'aide d'un conductimètre CD 7 Tacussel équipé d'une cellule étalonnée avec une solution de KCl aqueux (23). Nous avons opéré sur des solutions de concentrations comprises entre 10^{-4}M et 10^{-2}M obtenues par ajout successif à la microburette de 50 µl de solution saline 0,1 M dans 15 ml d'ODPN.

Les résultats obtenus ont été traité selon la formule de FUOSS et ONSAGER (21) :

$$\Lambda = \Lambda_o - S\sqrt{c} + Ec \log c + J(a)\, c + J_{3/2}(a)\, c^{3/2}$$

en considérant le dernier terme négligeable.

- Etude des graphes $\Lambda = f\sqrt{c}$:

Si dans la formule de FUOSS et ONSAGER on néglige les termes d'ordre supérieur à $c^{1/2}$ on obtient la formule limite de KOLHRAUSH :

$$\Lambda \simeq \Lambda_o - S\sqrt{c}$$

A partir de l'expression de S définie précédemment on peut calculer sa valeur théorique pour chaque électrolyte connaissant Λ_o et les valeurs des coefficients α et β dans l'ODPN :

$$\alpha = 0{,}3225 \qquad \beta = 6{,}456$$

L'équation de KOLHRAUSH permet la détermination approchée de Λ_o par extrapolation de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$ qui est une droite de pente expérimentale S .

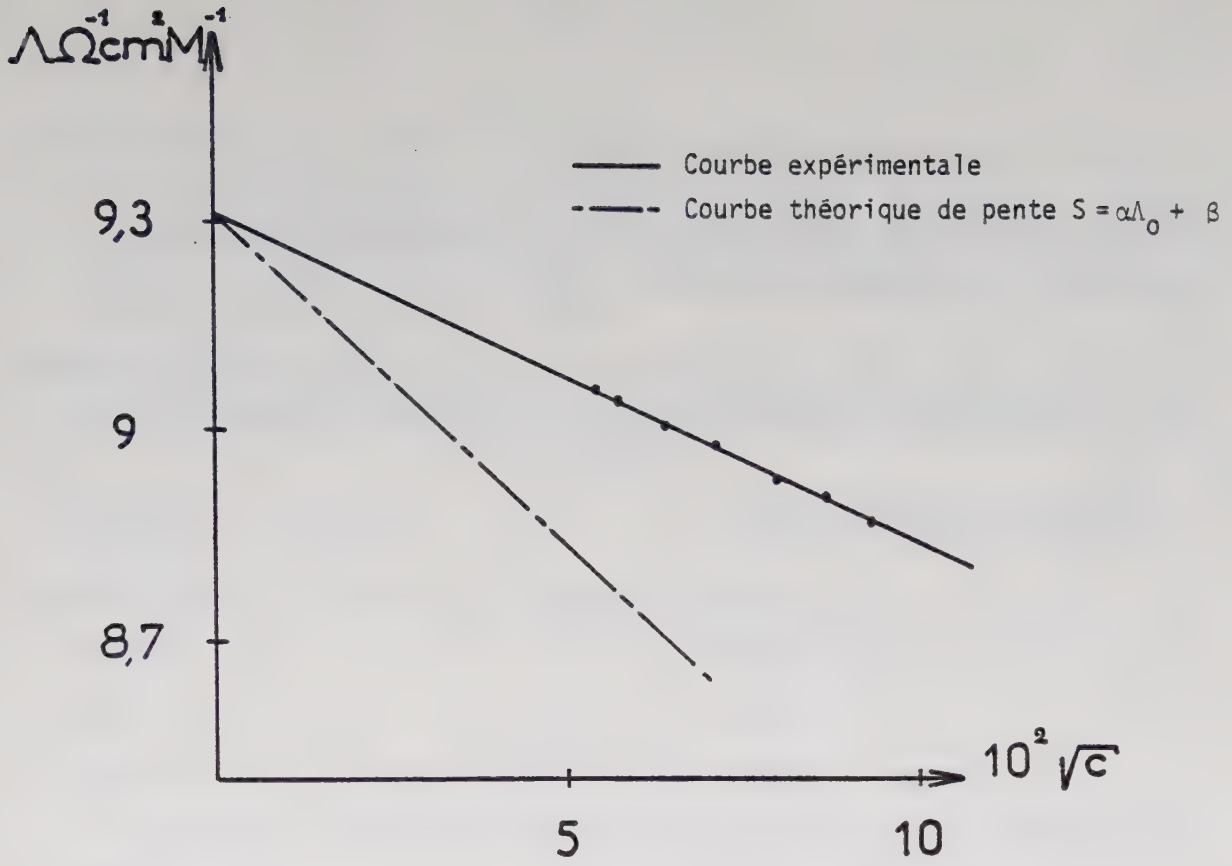


Fig. 8 : Courbe $\Lambda = f\sqrt{c}$ pour un électrolyte totalement dissocié : Et_4NClO_4

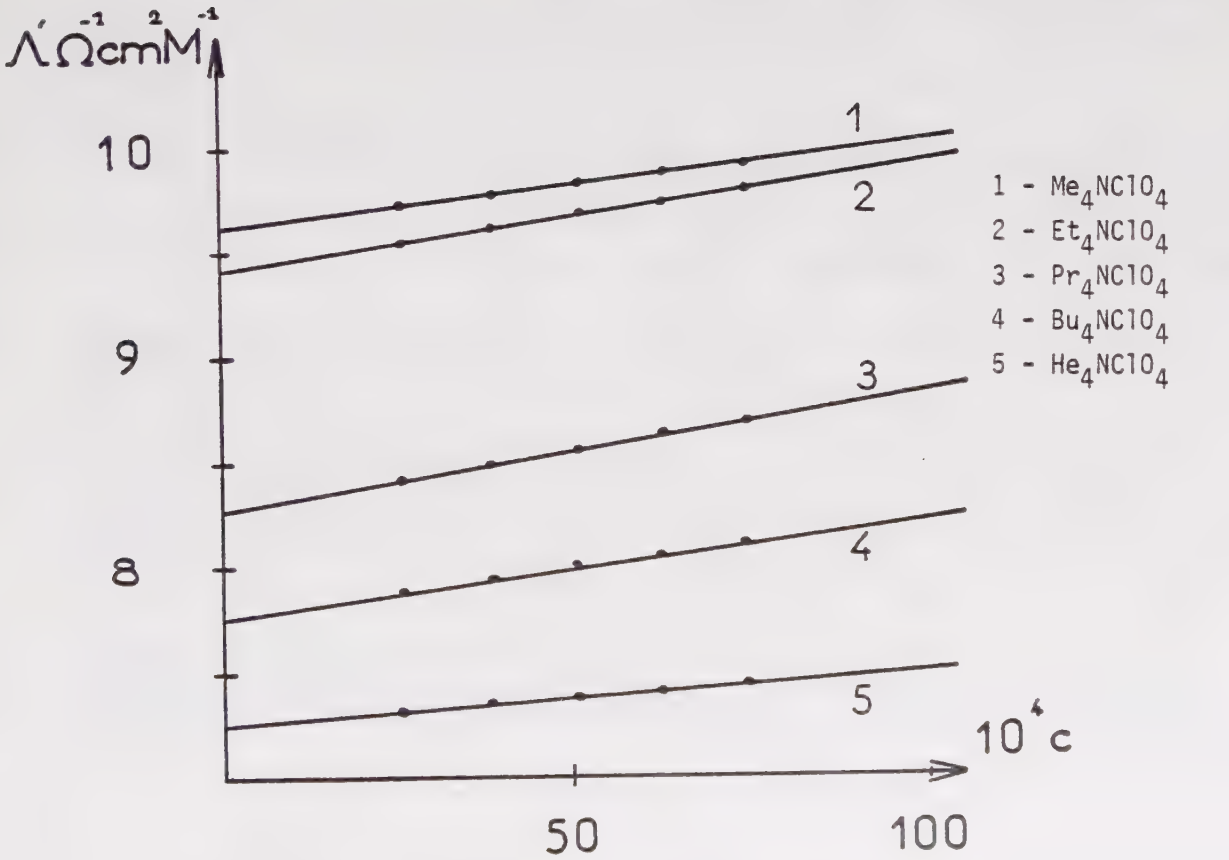


Fig. 9 : Courbe $\Lambda' = f(c)$ pour différents perchlorates

Par ailleurs, lorsque la droite expérimentale $\Lambda = f(\sqrt{c})$ se situe au-dessus de la droite théorique, de pente S et d'ordonnée à l'origine Λ_o, l'électrolyte est totalement dissocié, inversement si la droite expérimentale se situe au-dessous, il y a association (fig. 8).

Pour obtenir des valeurs plus précises de Λ_o, nous avons repris une itération basée sur la méthode de SHEDLOWSKY obtenue en traçant les graphes $\Lambda' = f(c)$.

- Etude des graphes $\Lambda' = f(c)$:

Pour chaque valeur de Λ_o approchée déterminée précédemment, on peut calculer pour tous les électrolytes les termes :

$$S = \alpha \Lambda_o + \beta \qquad\qquad E = E_1 \Lambda_o - E_2$$

Les coefficients E_1 et E_2 ayant pour valeurs théoriques dans l'ODPN :

$$E_1 = 1{,}046 \qquad\qquad E_2 = 3{,}069$$

SHEDLOWSKY définit alors la fonction : (22)

$$\Lambda' = \Lambda_{exp} + S\sqrt{c} - E \log c$$

En comparant cette expression à celle de FUOSS et ONSAGER, il vient :

$$\Lambda' = \Lambda_o + J(a)\, c$$

Si l'on porte alors Λ' en fonction de c, on doit obtenir une droite de pente J(a) et d'ordonnée à l'origine Λ_o dans le cas d'un électrolyte fort. L'ordonnée à l'origine précise la valeur de Λ_o; cette nouvelle valeur permet de recalculer les termes S et E et de définir d'autres Λ'. Après plusieurs de ces interpolations, on arrive à une valeur constante de Λ_o, c'est cette valeur que nous avons retenue dans nos résultats (fig.9).

Le tableau III rassemble les différentes valeurs obtenues par cette méthode, il montre que les conductivités équivalentes mesurées sont très

faibles à cause de la grande viscosité du solvant. Pour réduire ou oxyder électrochimiquement des quantités notables de substances, les temps d'électrolyse seront donc longs.

Electrolyte	Comportement	Λ_o $\Omega^{-1}cm^2M^{-1}$	Electrolyte	Comportement	Λ_o $\Omega^{-1}cm^2M^{-1}$
Me_4NClO_4	Dissocié	9,6	Pr_4NBr	Dissocié	7,5
Et_4NClO_4	"	9,4	Bu_4NBr	"	7,0
Pr_4NClO_4	"	8,2	Pe_4NBr	"	6,6
Bu_4NClO_4	"	7,7	He_4NBr	"	6,4
He_4NClO_4	"	7,2	Pr_4NI	"	8,2
$LiClO_4$	"	6,8	Bu_4NI	"	7,5
$NaClO_4$	"	8,5	He_4NI	"	6,8
$KClO_4$	"	9,7	$AgNO_3$	"	8,6
$AgClO_4$	"	8,5	Bu_4NCl	"	6,4
$RbClO_4$	"	10,6*	$\phi(CH_3)_3NCl$	"	8,9
$HClO_4$(hydraté)	"	9,4			

Tableau III: Conductivité équivalente des sels dans l'ODPN

* Très approximatif (faible solubilité). Incertitude sur Λ_o : 0,1 $\Omega^{-1}cm^2M^{-1}$

Remarque :

Peu de composés ioniques sont solubles dans l'ODPN ; si on admet qu'un composé ionique n'est soluble que si l'énergie de solvatation des ions est au moins égale à l'énergie réticulaire du cristal, on peut s'attendre à ce que ce solvant soit peu solvatant pour de nombreux ions. En particulier les halogénures alcalins sont quasi insolubles dans ce milieu. Nous verrons que l'ion ClO_4^- est assez bien solvaté dans l'ODPN, il facilite la mise en solution des sels

$LiClO_4$, $NaClO_4$ qui sont solubles à 0,1 M. Si la taille du cation augmente, la solubilité des perchlorates diminue, cet effet étant déjà sensible pour $KClO_4$; dans le cas de $RbClO_4$ et $CsClO_4$ l'énergie de solvatation compense partiellement l'énergie réticulaire du cristal.

II-1-3- Conductivités équivalentes limites des ions :

Plusieurs méthodes existent pour déterminer les conductivités équivalentes limites individuelles des ions. La plus rigoureuse consiste à mesurer le nombre de transport d'un ion au cours d'une électrolyse. Si cette méthode est assez facilement mise en œuvre en milieu aqueux où les temps d'électrolyse peuvent être courts par suite des conductivités élevées des électrolytes, il n'en est pas de même lorsque le milieu est visqueux. Nous n'avons pas envisagé cette détermination qui sortait du cadre de notre travail.

La seconde approche est basée sur l'utilisation d'hypothèses extrathermodynamiques admettant l'égalité des conductivités équivalentes limites de l'anion et du cation d'un sel symétrique et particulièrement volumineux.

Le choix du sel utilisé dépend des auteurs, on peut citer l'utilisation du tri-i-aryl n butyl-ammonium tetraphenyl borate par HARKNESS et DAGGETT dans l'acétonitrile (24). FUOSS et HIRSH préconisent l'emploi du tetraphenyl borate de tetrabutylammonium (25). Il ressort des nombreux travaux effectués selon ces méthodes que les résultats sont satisfaisants quel que soit le sel de référence utilisé pourvu qu'il soit volumineux et symétrique.

Pour notre part, nous avons utilisé le tetrabutylborate de tetrabutylammonium, ce sel ayant déjà été employé au laboratoire par F. PERSIN pour déterminer les conductivités équivalentes limites des ions dans le HMPT (26), les résultats obtenus étant en bon accord avec la littérature, nous pensons que ce sel répond bien aux conditions de symétrie et d'encombrement requises.

Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\lambda_o\ Bu_4\ B^- \simeq \lambda_o\ Bu_4\ N^+ = \frac{\Lambda_o}{2}\ Bu_4\ B\ Bu_4\ N = 2{,}6\ \Omega^{-1}cm^2M^{-1}$$

Ions	R_c Å	ODPN		Acétonitrile (27)		Carbonate de propylène(28)		HMPT (26)		Sulfolane (29)		Adiponitrile (30)	
		λ_o	$\eta_o\lambda_o$	λ_o	$\eta_o\lambda_o$	λ_o	$\lambda_o\eta_o$	λ_o	$\lambda_o\eta_o$	λ_o	$\eta_o\lambda_o$	λ_o	$\lambda_o\eta_o$
Li^+	0,68	1,7	15,98	69,3	23,56	6,5	16,25	5,4	18,09	4,3	42,44		
Na^+	0,97	3,3	31,49	76,9	26,14	8,8	22	5,7	19,09	3,6	35,53	5,40	32,34
K^+	1,33	4,6	43,24	83,6	28,42	10,5	26,25	5,7	19,09	4	39,48	6,10	36,54
Ag^+	1,26	3,4	31,96	86	29,24	11,3	28,25	5,3	17,75	4,5	44,41		
Me_4N^+	3,47	4,4	41,83	94,5	32,13			7,8	26,13				
Et_4N^+	4,00	4,2	39,95	84,8	28,83	13	32,5	9,5	31,82	4	39,48	6,30	37,74
Pr_4N^+	4,52	3,1	29,61	70,3	23,90			7,0	23,45			4,90	29,35
Bu_4N^+	4,95	2,6	24,44	61,4	20,87	8,6	21,5	6,1	20,43	2,8	27,63	4,20	25,16
ClO_4^-	2,40	5,1	48,41	103,7	35,25	19,6	49	15,6	52,26	6,7	66,12	7,80	46,72
I^-	2,16	4,9	46,53	102,4	34,81	20	50	16,8	56,28			7,10	42,53
Br^-	1,95	4,4	41,36	100,7	34,24			18,2	60,97	8,9	87,84	6,80	40,73
Cl^-	1,81	3,8	35,72	98,4	33,45	18,5	46,25	19,9	66,66				
NO_3^-	1,88	5,2	48,88	106,4	36,17			20,1	67,33	9,3	91,79		
Température		25°C		25°C		25°C		25°C		30°C		25°C	
Viscosité cP		9,4		0,34		2,5		3,35		9,87		5,99	

Tableau IV : Conductivité équivalente limite et produit de Walden des ions dans divers solvants (λ_o en $\Omega^{-1}cm^2\ M^{-1}$; η en cP) Incertitude sur λ_o : 0,05 $\Omega^{-1}cm^2M^{-1}$.

La connaissance de la conductivité équivalente limite de l'ion Bu_4N^+ permet de déterminer de proche en proche celle des autres ions. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV. Les conductivités équivalentes des ions sont très faibles ; d'une manière générale que ce soit pour les cations alcalins ou les anions la conductivité équivalente limite augmente avec le rayon cristallin; pour les anions elle est directement liée à leur polarisabilité.

II-1-4- Essai d'interprétation :

Nous avons tenté d'interpréter l'évolution des conductivités équivalentes données dans l'ODPN en utilisant le modèle proposé par ZWANZIG (31) qui a notamment permis d'expliquer l'évolution des conductivités équivalentes des ions dans le HMPT (32) et ses mélanges avec l'eau.

ZWANZIG suppose que les interactions régissant le mouvement d'un ion dans un solvant sous l'action d'un champ électrique sont de deux sortes :

- les forces hydrodynamiques dues à la viscosité du milieu,
- les forces de friction diélectrique produites par l'ion orientant les dipoles du solvant lors de son passage, ZWANZIG distingue alors deux cas selon que le glissement est parfait (slipping) ou que les molécules de solvant sont retenues plus ou moins longtemps (sticking).

Dans ces conditions ZWANZIG a pu modifier l'équation du produit de Walden défini selon Stokes :

$$\lambda_o \eta_o = \frac{ZeF}{AR_c + (B/R_c^3)}$$

où $A = A_v\pi$ représente les forces de freinage hydrodynamique et où :

$$B = A_D \frac{(Ze)^2 (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\tau}{\varepsilon_o(2\varepsilon_o + 1)\eta_o}$$

représente les forces de friction diélectrique. Z est la charge de l'ion,

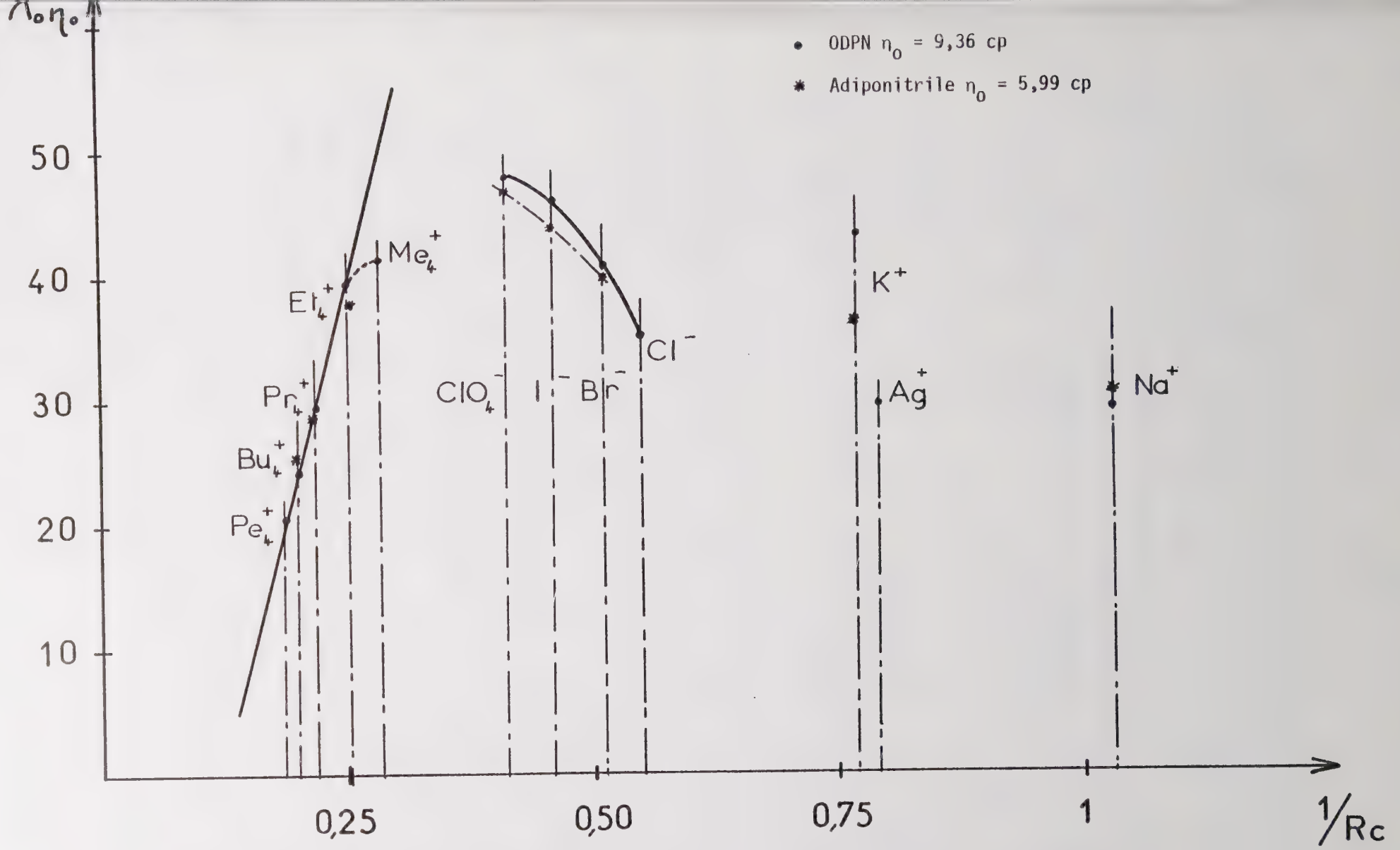


Fig. 10 : Produit de Walden $\lambda_o\eta_o$ pour différents ions dans l'oxydipropionitrile et l'adiponitrile.

F le Faraday, ε_o la constante diélectrique du solvant, ε_∞ la constante diélectrique extrapolée à fréquence infinie, η_o la viscosité du solvant, τ le temps de relaxation diélectrique, A_V et A_D des constantes respectivement égales à 6 et 3/8 dans le cas du sticking et 4 et 3/4 dans le cas du slipping.

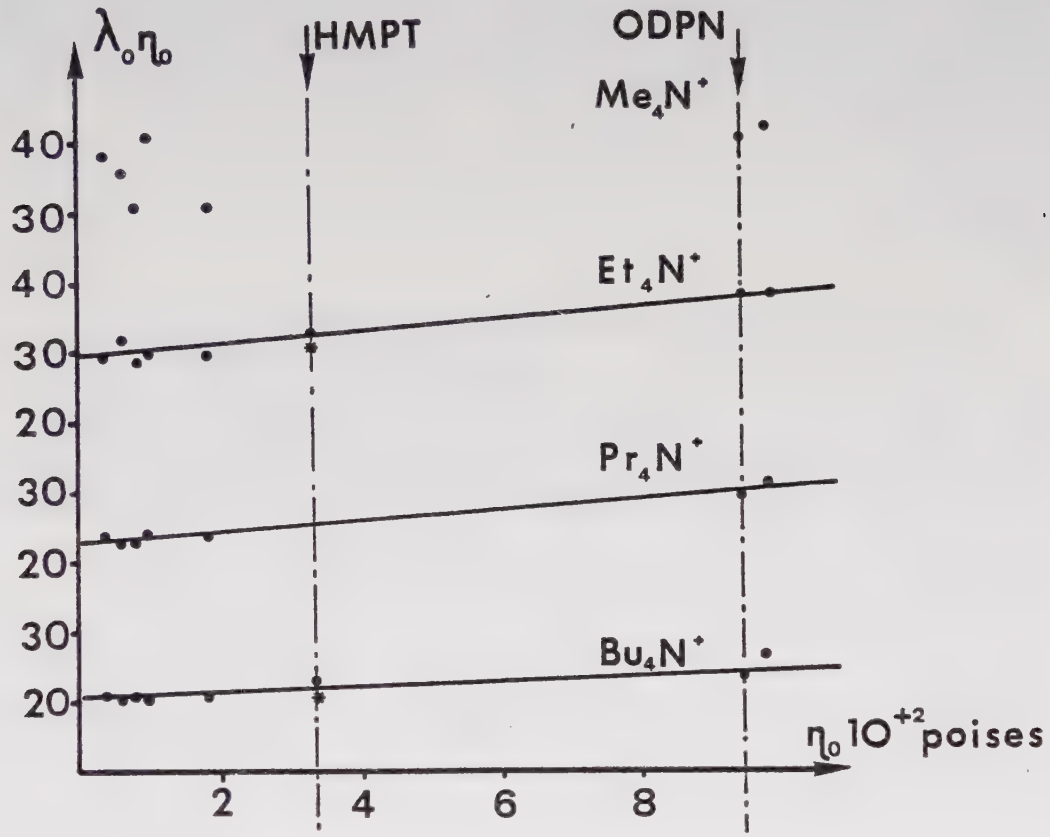
L'analyse mathématique de cette équation conduit à distinguer deux domaines : le domaine où les forces hydrodynamiques sont prédominantes, on retrouve alors l'expression classique de la loi de Stokes; le domaine où les forces de friction diélectriques sont prépondérantes, Il existe alors un maximum pour la courbe $\lambda_o\eta_o = f\left|\frac{1}{R_c}\right|$ dont la position peut être prévue par le calcul. L'expérience montre cependant que la courbe calculée pour différents solvants (33) ne coincide jamais avec la courbe expérimentale. Cette étude sortant du cadre de ce travail initialement axé sur la dissociation de quelques électrolytes monovalents n'a pas été développée ici, nous avons cependant reporté sur la figure 10 la courbe $\lambda_o\eta_o = f\left|\frac{1}{R_c}\right|$ obtenue pour différents ions dans l'ODPN de manière à situer l'importance de l'une ou l'autre des forces agissant sur l'ion considéré.

On peut observer que les ions ammoniums quaternaires s'alignent selon une droite ascendante correspondant à l'équation de Stokes, ces ions sont alors soumis principalement aux forces de freinage hydrodynamique ; le cation Me_4N^+ s'écarte cependant de cette droite, phénomène qui est également observé dans les autres solvants.

Dans le cas des ions alcalins situés dans la partie droite du diagramme au-delà du maximum, ce sont les forces de friction diélectrique qui conditionnent principalement la mobilité de l'ion, elles sont d'autant plus intenses que l'ion est petit.

Pour les anions situés également dans la partie droite de la figure 10, les phénomènes semblent être de nature identique, ce résultat est également observé dans les autres nitriles (30-31)où l'on observe un produit de Walden du perchlorate toujours supérieur à celui des halogénures malgré son rayon cristallographique important ; seule une profonde modification de la structure de l'ion en mouvement résultant en partie de sa polarisabilité permet d'expliquer ceci, dans d'autres solvants tel le HMPT étudié au laboratoire les anions sont plutôt soumis à des forces de freinage hydrodynamique (26).

Fig. 11 : Produit de Walden $\lambda_o \eta_o$ en fonction de la viscosité pour les ions tétraakyl-ammonium dans différents solvants



De gauche à droite sur le graphique :

Acétonitrile η_o = 0,34 cp
Méthanol η_o = 0,54 cp
DMF η_o = 0,79 cp
Nitrobenzène η_o = 1,8 cp
Formamide η_o = 3,3 cp
HMPT η_o = 3,36 cp
ODPN η_o = 9,4 cp
Sulfolane η_o = 9,87 cp

On peut également remarquer que contrairement à ce que prévoit la théorie qui ne fait pas de différence entre anion et cation ; ceux-ci se répartissent selon deux courbes distinctes à droite du maximum. Nous pensons que cela provient en fait de la nature très différente des intéractions diélectriques entre anion solvant et cation solvant, ceci semble aussi vérifié dans l'acétonitrile où l'on peut remarquer que certains anions tels Pi^-, PF_6^-, BF_4^- particulièrement volumineux se retrouvent avec les ammoniums quaternaires sur la partie de courbe où la viscosité influe de façon dominante ; les autres anions situés à droite du maximum se répartissent sur une courbe différente de celle des cations (34).

Remarque I :

Sur la figure 11 nous avons représenté le produit de Walden de plusieurs ions ammoniums quaternaires dans quelques solvants en fonction de la viscosité du milieu. On peut observer que celui-ci est relativement constant conformément à la loi de Stokes excepté pour le cation Me_4N^+ plus petit et par conséquent faisant intervenir des forces de friction diélectriques au cours de son déplacement.

Remarque II :

ZWANZIG ne préjuge pas de la solvatation des ions ni de réactions type donneur-accepteur possibles entre les ions et le solvant.

Il est intéressant de remarquer qu'il n'est pas nécessaire, selon ZWANZIG de supposer, comme le font ROBINSON et STOKES (35) que les cations ammoniums quaternaires ne sont pas solvatés pour qu'ils suivent la loi de Stokes. Nous verrons que cette hypothèse démontrée notamment par les travaux de R.M.DIAMOND (36) l'est aussi par les résultats que nous avons obtenus en extraction (cf chapitre III 2^e partie).

II-2- Etude de quelques systèmes de référence de potentiel :

Dans de nombreux travaux effectués en milieu non aqueux, l'électrode classique au calomel est utilisée comme système de référence, ceci présente quelques inconvénients dus à la présence de l'eau pouvant modifier le

comportement électrochimique du solvant, d'autre part la juxtaposition de deux milieux différents engendre un potentiel de jonction mal connu et peu reproductible. Pour ces raisons il est préférable d'utiliser un système de référence fonctionnant correctement dans le milieu étudié.

Depuis les travaux de V.A. PLESKOV (37) dans l'acétonitrile, le couple Ag/Ag^+ est très utilisé à cause de sa facilité de mise en œuvre ; on peut également employer des électrodes de référence faisant intervenir un composé insoluble de l'argent (38). Les couples oxydoréducteurs du mercure peuvent remplir la même fonction et sont utilisés dans l'acide acétique (39). Nous envisagerons successivement l'électrode de référence Ag/Ag^+ puis le couple ferrocène/ferricinium qui permet de comparer les propriétés dans plusieurs solvants.

II-2-1- Etude du couple Ag/Ag^+ :

Au cours de cette étude nous avons utilisé le nitrate d'argent ou le perchlorate d'argent qui sont totalement dissociés dans l'ODPN.

La vague de réduction de la courbe voltampérométrique du couple Ag/Ag^+ est proportionnelle à la concentration des ions Ag^+ introduits (fig. 12). L'analyse mathématique de la courbe intensité potentiel montre que le système Ag/Ag^+ n'est pas rigoureusement réversible, la droite $E = f\{\log(i-I_D)\}$ a une pente de 96 mV au lieu de 60 mV. Néanmoins les potentiels à courant nul suivent la loi de Nernst, sont reproductibles et stables pour des concentrations comprises entre 10^{-2} et $5\ 10^{-4}$M, la courbe $E_{eq} = f\ (\log\ Ag^+)$ est une droite de pente 61 mV à 25°C (fig. 13). Dans l'ODPN l'électrode d'argent est donc indicatrice de la concentration des ions Ag^+ en solution. Notre électrode de référence est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent 0,01 M en milieu Bu_4NClO_4 0,1 M ; la jonction est assurée par une solution de Bu_4NClO_4 0,1 ; chaque compartiment est séparé par un verre fritté de porosité 4.

Nous avons testé cette électrode sur une assez longue période en mesurant l'évolution de son potentiel par rapport à une électrode au calomel, la dérive

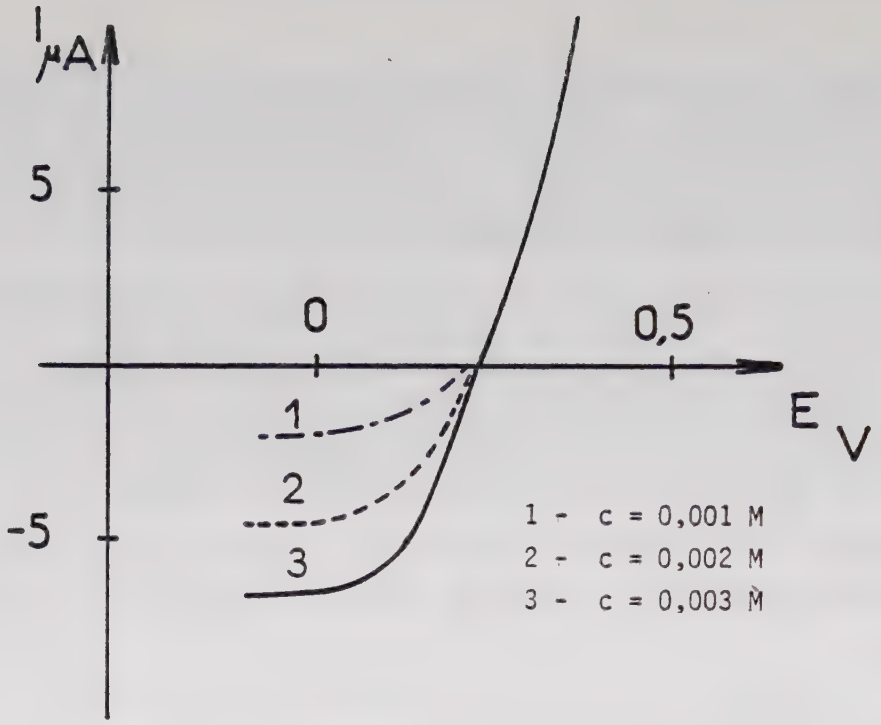


Fig. 12 : Courbe voltampérométrique du système Ag/Ag^+ à l'électrode tournante d'argent.

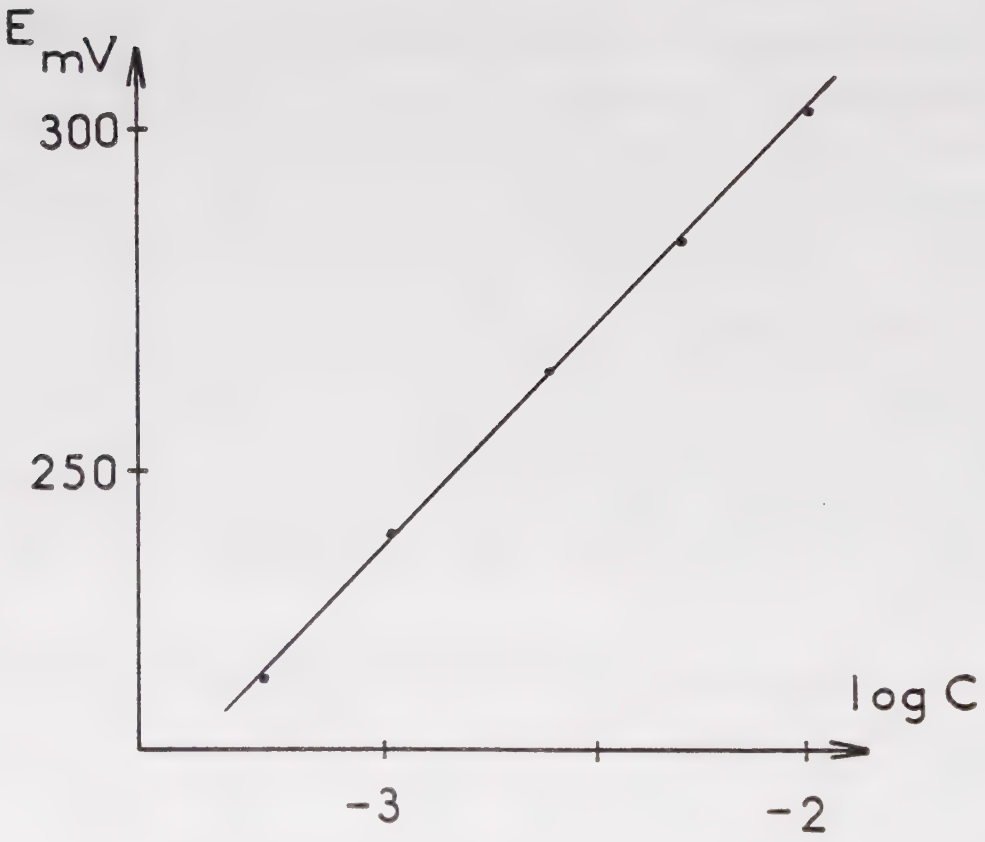


Fig. 13 : Variation du potentiel d'équilibre d'une électrode d'argent en présence des ions Ag^+

n'excède pas quelques mV sur un mois ; en début d'expérience son potentiel est de 300 mV par rapport à l'ECS. D'autre part la reproductibilité de fabrication est bonne, deux électrodes préparées dans les mêmes conditions présentent une différence de potentiel de l'ordre de 1 mV.

En conclusion, le système de référence Ag/Ag^+ paraît convenir à la réalisation d'une électrode de référence fonctionnant dans l'ODPN. Dans la suite de ce travail nous avons mesuré tous les potentiels par rapport à celle-ci.

II-2-2- Etude du système ferrocène-ferricinium :

Comme nous le verrons dans la suite de ce travail, nous avons utilisé le couple ferrocène-ferricinium comme système de référence indépendant du solvant, il est donc particulièrement intéressant d'étudier son comportement dans l'ODPN.

- Etude voltampérométrique :

Le ferrocène est soluble dans l'ODPN et oxydable à l'électrode de platine poli, la vague obtenue est bien proportionnelle à la concentration en solution, cependant l'analyse mathématique de la courbe montre que le système n'est pas totalement réversible, on obtient une droite de pente 80 mV par unité de logarithme. Cette irréversibilité partielle du système est confirmée lors de la voltampérométrie cyclique, la distance séparant le pic d'oxydation du ferrocène et le pic de réduction de l'ion ferricinium étant voisine de 80 mV au lieu de 60 pour un système réversible échangeant un électron. Cependant la droite joignant les deux pics coupe l'axe des potentiels pour une valeur très voisine du potentiel de demi vague d'oxydation du ferrocène soit : $E_{1/2}$ = 0,060 V par rapport Ag/Ag^+ 10^{-2}M.

L'ion ferricinium a été préparé à l'état de picrate de ferricinium selon la méthode décrite par F.G. THOMAS (40). Ce composé est soluble dans l'ODPN et conduit à des résultats identiques au ferrocène dans le cas de la voltampérométrie cyclique.

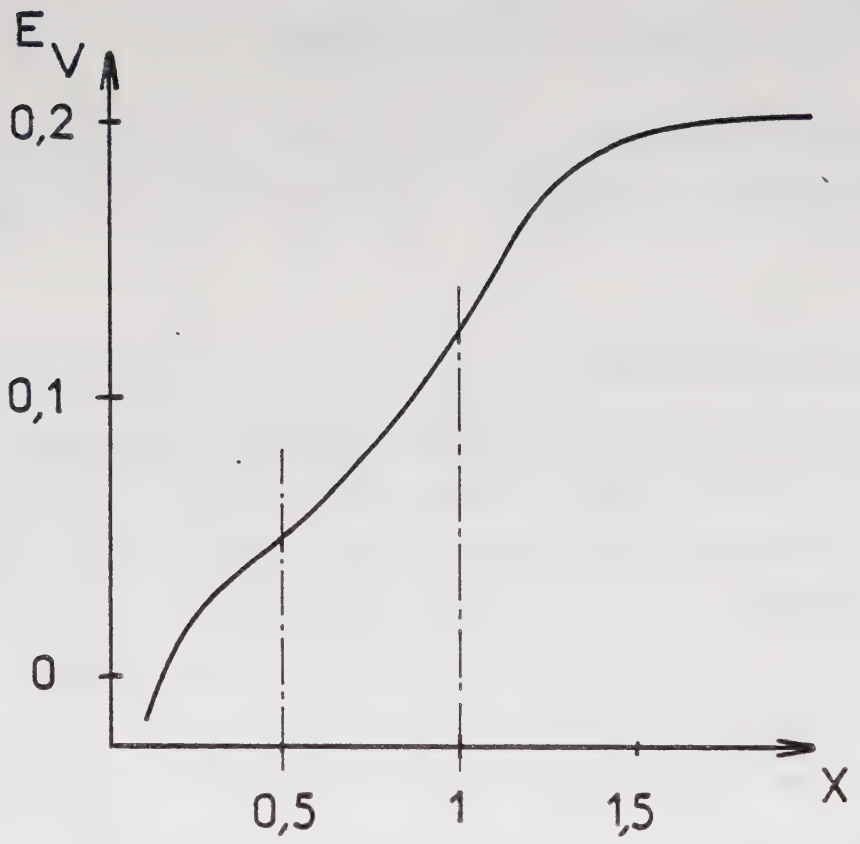


Fig. 14 : Titrage potentiométrique du ferrocène par le nitrate mercurique (électrode indicatrice de platine poli)

- Etude potentiométrique :

J. COURTOT COUPEZ et M. L'HER ont préparé l'ion ferricinium en solution dans le carbonate de propylène par oxydation du ferrocène à l'aide du cation Ag^+(41). Dans l'ODPN ce procédé ne conduit à aucun résultat par suite du faible pouvoir oxydant du cation Ag^+ dans ce milieu, par contre il nous a été possible d'oxyder le ferrocène par le cation Hg^{2+}, l'avancement du titrage étant suivi potentiométriquement à une électrode de platine poli (fig. 14). La transformée mathématique de la courbe de titrage obtenue en portant $E = f\left(\log \frac{Fc^+}{Fc}\right)$ est une droite de pente 60 mV et d'ordonnée à l'origine E_o = 0,050 V. La valeur ainsi déterminée est assez proche du potentiel de demi-vague d'oxydation du ferrocène. Dans ces conditions nous avons adopté la valeur du potentiel normal apparent du couple ferrocène-ferricinium :

E_o = 0,050 V par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ 10^{-2}M

Remarque :

Depuis les travaux de R. GABORIAUD, l'utilisation du couple ferrocène-ferricinium en tant que système de référence de potentiel indépendant du solvant a été contestée (42). Il a été démontré que dans certains solvants il peut exister plusieurs formes oxydées du cation ferricinium et notamment le dimère Fc_2^+ de couleur bleue, la stabilité de ce composé dépendant de façon importante de la nature de l'anion antagoniste (42). Si dans l'ODPN nous avons pu effectivement observer l'apparition d'une couleur bleue au cours de l'avancement du titrage d'une solution de ferrocène par le perchlorate mercurique, il n'a pas été possible de mettre en évidence un point singulier correspondant à la formation quantitative du complexe Fc_2^+, la stabilité de ce dernier dans l'ODPN doit être relativement faible.

On peut également noter que le picrate de ferricinium préparé selon la méthode proposée par F.G. THOMAS et dissous dans l'ODPN est bien de couleur jaune, ceci confirmerait l'influence de la nature de l'anion associé sur la stabilité du dimère Fc_2^+.

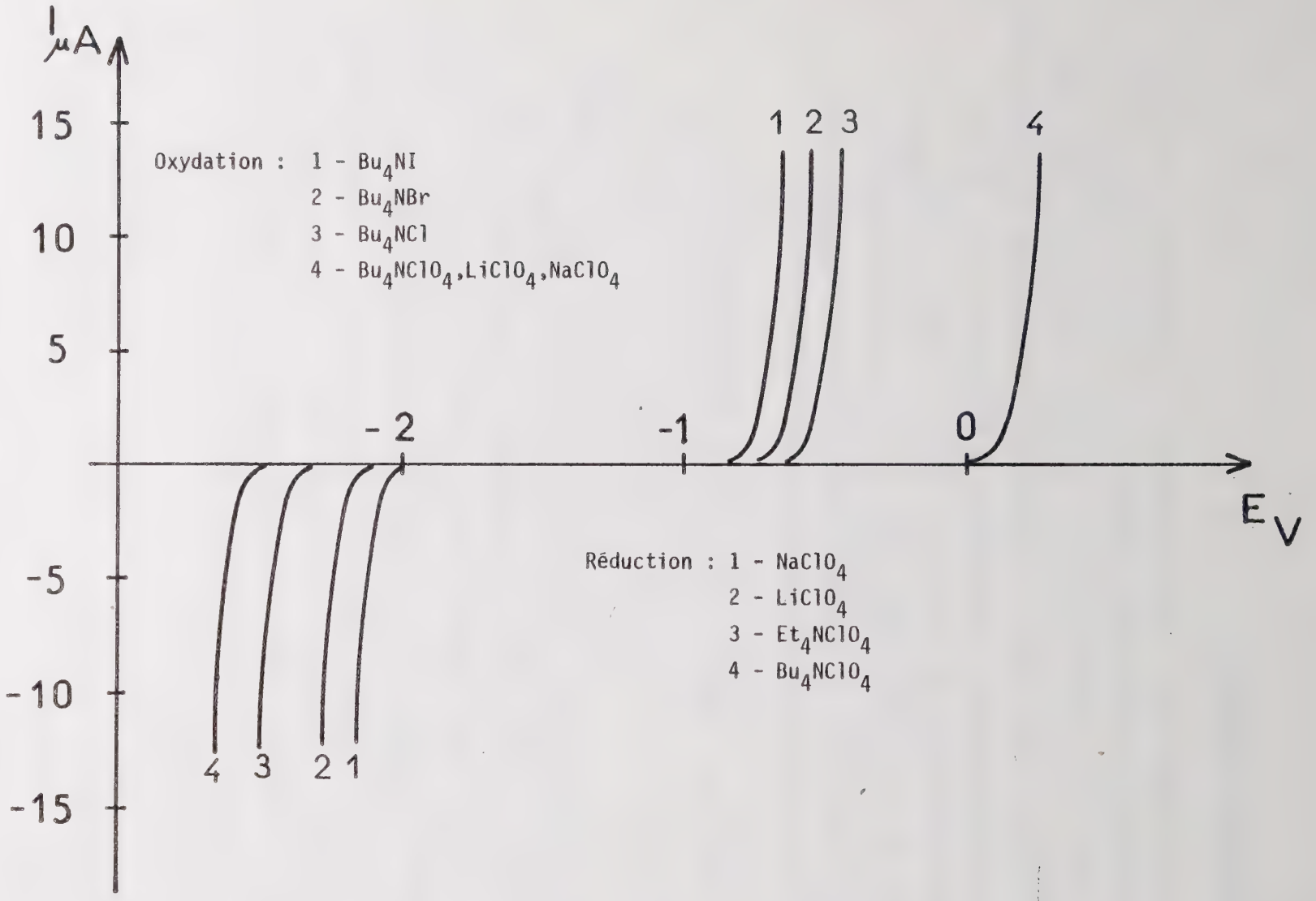


Fig. 15 : Domaine d'électroactivité à l'électrode à gouttes de mercure (Concentration des électrolytes 0,1 M)

II-3- Domaine d'électroactivité accessible dans l'ODPN :(43)

Nous avons déterminé les domaines d'électroactivité accessibles dans l'ODPN en utilisant divers électrolytes totalement dissociés à la concentration 0,1 M. Le domaine d'électroactivité dépend à la fois de la nature de l'électrode et de l'électrolyte employé. La teneur en eau du milieu est également un facteur important que nous avons essayé de préciser. Comme nous l'avons déjà vu le nombre d'électrolytes solubles et dissociés dans l'ODPN est limité par suite du faible pouvoir solvatant de ce solvant, notre étude s'est limitée au comportement des perchlorates alcalins et d'ammoniums quaternaires et des halogénures d'ammoniums quaternaires,les domaines d'électroactivité sont rassemblés dans le tableau V.

II-3-1- Electrode à gouttes de mercure :(fig.15)

a) - Oxydation :le domaine d'électroactivité accessible en oxydation est limité par l'oxydation du mercure, en effet en présence de sels contenant des anions difficilement oxydables, tels ClO_4^- ou PF_6^-, la limite se situe toujours à + 0,18 V par rapport à l'électrode Ag/Ag^+.

Une coulométrie sur nappe de mercure à + 0,7 V montre que celui-ci s'oxyde principalement en Hg^I, cependant si la coulométrie est effectuée à un potentiel moins oxydant, il semble y avoir production d'une espèce passivant l'électrode, ce phénomène pourrait s'expliquer par une intervention de l'eau résiduelle conduisant à la formation d'un oxyde ou d'un hydroxyde.

En-deçà de 1 M/l, la concentration en électrolyte influe peu sur la position de la barrière d'oxydation.

En présence d'halogénure, l'oxydation du mercure est plus facile. Nous montrons dans la suite de ce travail qu'en présence d'un excès d'halogénure le mercure s'oxyde principalement en Hg^{II}.

b) - Réduction : le domaine d'électroactivité accessible est limité par la réduction du cation de l'électrolyte support, il est particulièrement étendu dans

Electrolyte 0,1 M	Electrode	Limite anodique (V)	Limite cathodique (V)	Domaine (V)
$LiClO_4$	- Mercure	+ 0,18	- 2,22	2,4
	- Platine Poli	+ 2,92	- 3,6	6,5
	- Graphite	+ 3,03	- 3,55	6,5
$NaClO_4$	- Mercure	+ 0,18	- 2,12	2,3
	- Platine Poli	+ 2,93	- 2,16	5,1
	- Graphite	+ 3,02	- 3,67	6,7
KPF_6	- Mercure	+ 0,18	- 2,12	2,3
	- Platine Poli	+ 3,80	- 2,32	6,1
	- Graphite	+ 3,35	- 3,45	6,8
Bu_4NI	- Mercure	- 0,72	- 2,57	1,8
	- Platine Poli	+ 0,04	- 2,16	2,2
	- Graphite			
Bu_4NBr	- Mercure	- 0,60	- 2,55	1,9
	- Platine Poli	+ 0,50	- 2,01	2,5
	- Graphite			
Bu_4NCl	- Mercure	- 0,48	- 2,55	2,1
	- Platine Poli			
	- Graphite			
Bu_4NClO_4	- Mercure	+ 0,18	- 2,51	2,7
	- Platine Poli	+ 2,95	- 2,28	5,2
	- Graphite	+ 2,98	- 3,49	6,5
Et_4NClO_4	- Mercure	+ 0,18	- 2,45	2,6
	- Platine Poli	+ 2,93	- 2,28	5,2
	- Graphite	+ 3,02	- 3,60	6,6

Tableau V : Domaine d'électroactivité de l'oxydipropionitrile pour une teneur en eau $\leq$ à 0,01 M

Densité courant 2 mA/cm^2 pour électrodes de mercure et platine

Densité courant 0,3 mA/cm^2 pour électrode de graphite

le cas d'un ammonium quaternaire. L'ion tétrabutylammonium est légèrement plus difficile à réduire que l'ion tétraéthylammonium.

Dans le cas où l'électrolyte contient un cation alcalin, celui-ci est réduit à l'état d'amalgame dans le mercure, nous avons pu observer la formation des amalgames de lithium, sodium et potassium par redissolution anodique. Parmi les trois alcalins utilisés, c'est le lithium qui est le plus difficilement réduit, probablement à cause de la forte solvatation du lithium par l'eau rédisuelle.

La teneur en eau des solutions est sans influence sur la position de la barrière cathodique, tout du moins pour des concentrations inférieures à 1 M/l, c'est là une différence de comportement importante avec les électrodes solides, toutefois pour des concentrations importantes en eau la redissolution des amalgames n'est pas observable.

II-3-2- Electrode de platine poli :(fig.16)

a) - Oxydation : le domaine d'électroactivité accessible en oxydation dépend de la nature de l'anion de l'électrolyte lorsque celui-ci est peu oxydable (cas des anions ClO_4^- ou PF_6^-) le domaine est particulièrement étendu. Nous pensons que comme dans d'autres solvants organiques tels l'acétonitrile (44), le carbonate de propylène (41), le nitrométhane, l'ion perchlorate est oxydé dans une première étape en radical $ClO_4^{\bullet}$:

$$ClO_4^- \rightarrow ClO_4^{\bullet} + e$$

Le produit final de l'oxydation pourrait être le dioxyde de chlore par suite de l'instabilité du radical $ClO_4^{\bullet}$ (45). Cette oxydation de l'anion perchlorate semble confirmée par la possibilité d'atteindre des potentiels encore plus oxydants en utilisant l'anion PF_6^- plus difficilement oxydable comme le montre la figure 16. Des mesures de RPE couplées avec l'électrolyse permettraient la mise en évidence directe du radical $ClO_4^{\bullet}$.

En présence d'anions halogénures, l'oxydation conduit à l'halogéne correspondant. Nous montrons dans un chapitre suivant que les ions iodure sont

oxydés d'abord à l'état de triiodure puis en iode. Ici en raison de la concentration utilisée le domaine d'électroactivité est limité par la réaction :

$$3\ I^- \rightleftarrows I_3^- + 2\ e$$

b) - Réduction : Le potentiel limite accessible dépend de la nature du cation de l'électrolyte et de la teneur en eau du solvant. Dans le cas du cation lithium, le potentiel atteint(- 3,6 V) est particulièrement réducteur, il est probable que la réaction qui limite est du type :

$$Li^+ + e \rightarrow Li\downarrow$$

Néanmoins, nous n'avons pas pu observer la redissolution anodique du lithium déposé à l'électrode, ce phénomène pouvant être expliqué par la réaction du lithium sur l'ODPN ou l'eau résiduelle. En présence des cations sodium, potassium ou des ammonium quaternaires, il n'est pas possible d'atteindre des potentiel aussi réducteurs quelle que soit la teneur en eau du milieu ; il est alors probable que la réaction qui limite fait intervenir la réduction de l'eau résiduelle :

$$e + M^+ + H_2O \rightarrow MOH\downarrow + 1/2\ H_2$$

Nous avons pu effectivement vérifier l'insolubilité des hydroxydes dans le solvant.

Lorsque la concentration en eau croît, la barrière se déplace vers les potentiels positifs ce qui est conforme au mécanisme de réduction proposé ; pour les plus fortes teneurs en eau l'électrode est totalement passivée. Ce comportement est nettement différent de celui observé pour le lithium qui serait l'espèce réduite. Dans ce cas une augmentation de la teneur en eau déplace la limite vers les potentiels plus réducteurs, ce qui peut être expliqué par un renforcement de l'hydratation du cation Li^+ rendant sa réduction plus difficile.

A l'électrode de platine poli, des résultats similaires ont été observés par J. COURTOT COUPEZ dans le DMSO (38), où le comportement très différent du lithium et des autres alcalins est rapporté. Le matériel utilisé ne nous

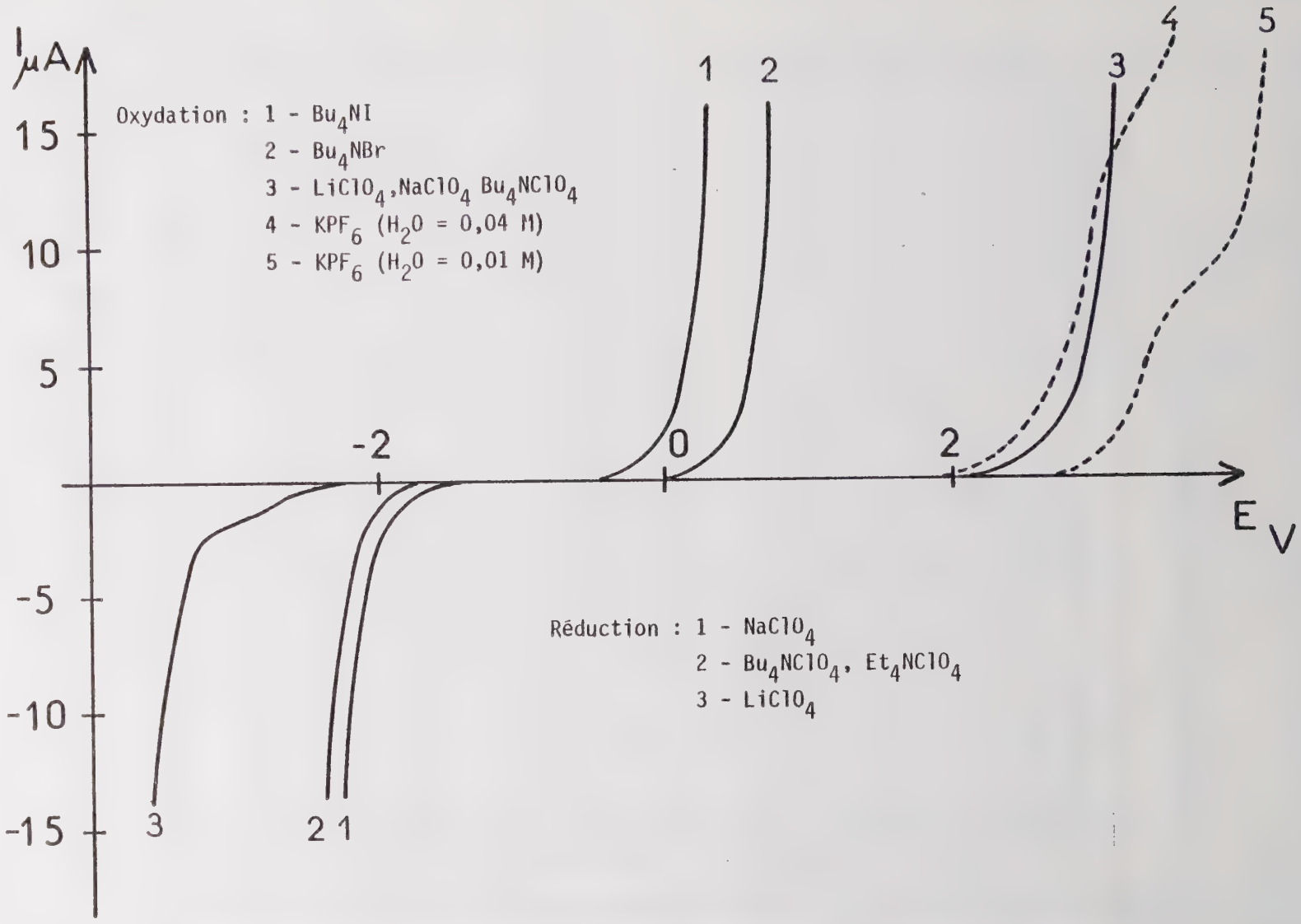


Fig. 16 : Domaine d'électroactivité à l'électrode de platine poli (concentration des électrolytes 0,1 M)

permettant pas de descendre au-dessous de 180 mg d'eau par litre (10^{-2}M), nous ne sommes pas en mesure de préciser les mécanismes de réduction exacts en milieu anhydre.

II-3-3- Oxydation de l'eau sur platine poli :

L'eau est oxydable dans l'ODPN en milieu KPF_6, en effet la limite du domaine d'électroactivité est précédée par une vague très irréversible dont la hauteur dépend de la concentration en eau du milieu (figure 16). Lorsque cette dernière devient suffisante, c'est elle qui limite le domaine d'électroactivité. Si on utilise un perchlorate comme électrolyte support, il n'est pas possible de voir la vague d'oxydation de l'eau qui se situe derrière le mur des perchlorates ; néanmoins lorsque la teneur en eau devient suffisante le mur se déplace vers les potentiels plus négatifs, c'est alors l'oxydation de l'eau qui limite le domaine d'électroactivité. Ces résultats sont identiques à ceux mentionnés dans le carbonate de propylène (41) et le carbonate d'éthylène (46) par J. COURTOT COUPEZ.

II-3-4- Domaine d'électroactivité à l'électrode de platine platiné :

a) - Oxydation : Les résultats observés sont tout à fait analogues à ceux obtenus sur platine poli, cette dernière électrode présentant toutefois une légère surtension de 100 mV.

b) - Réduction : Comme dans le cas de l'électrode de platine poli, on retrouve la différence de comportement des ions Li^+ d'une part et K^+, Na^+ de l'autre. Pour des teneurs en eau d'environ 180 mg/l, seul $LiClO_4$ permet d'atteindre des potentiels très réducteurs. On peut également observer un courant résiduel plus important à l'électrode de platine platiné, ceci a été mentionné également dans le DMSO (38) et bien d'autres solvants.

II-3-5- Domaine d'électroactivité à l'électrode de graphite :

a) - Oxydation : Avant le mur d'oxydation on observe un pic situé à + 1,2 V influencé par la teneur en eau mais non proportionnel à celle-ci. Ce pic

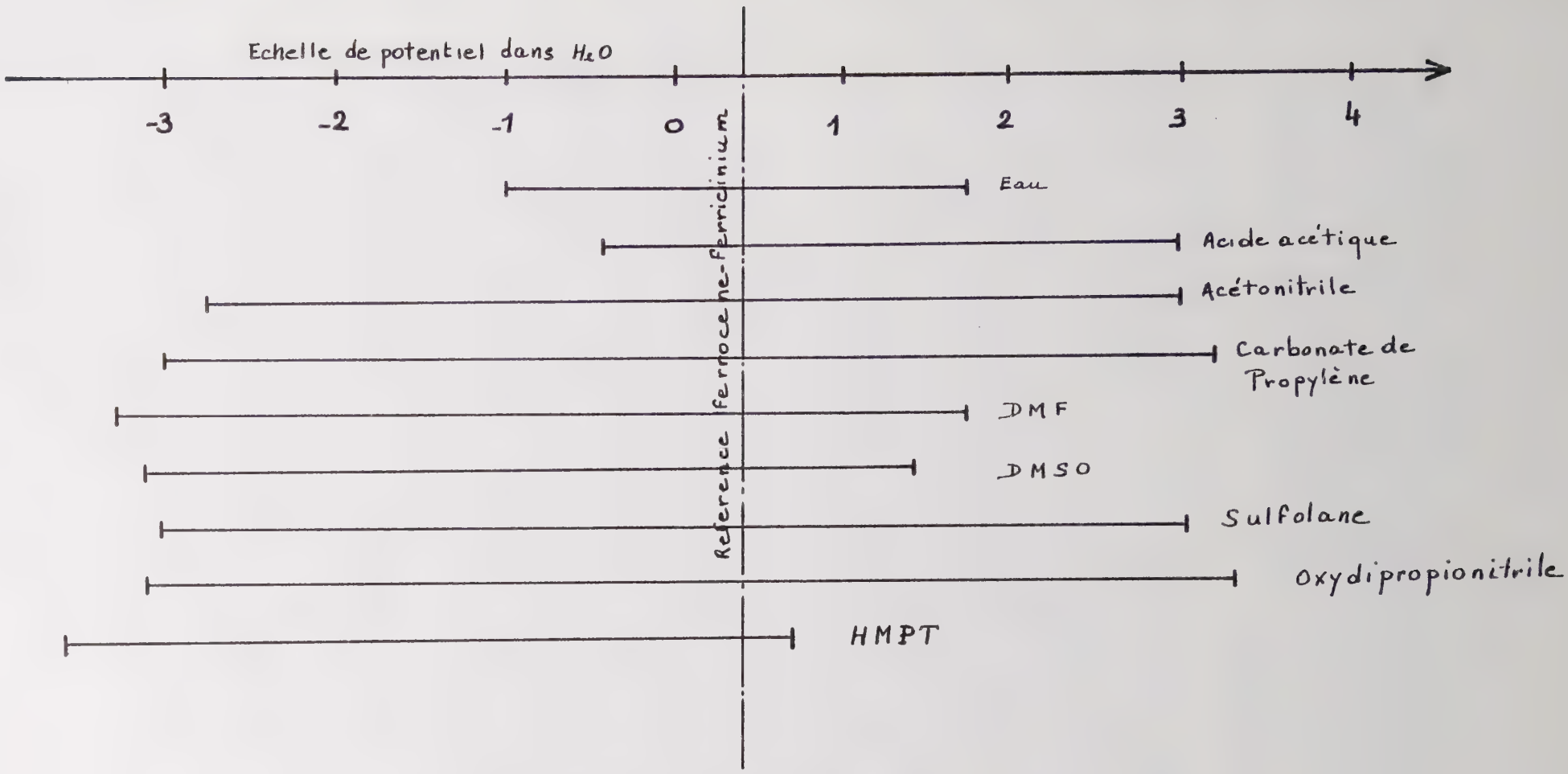


Fig. 17 : Domaine d'électroactivité comparé dans différents solvants (milieu $LiClO_4$ 0,1 M référence système ferrocène-ferricinium)

D'après B. TREMILLON La Chimie en solvant non aqueux Presse Universitaire de FRANCE Chapitre V

disparaissant au cours du balayage retour à partir du mur d'oxydation. Nous ne sommes pas en mesure de préciser la réaction électrochimique qui en est responsable. Comme à l'électrode de platine poli c'est l'oxydation de l'anion qui limite le domaine d'électroactivité accessible en oxydation. La présence d'eau en quantité suffisante déplace le mur d'oxydation vers les potentiels plus négatifs.

b) - Réduction : Contrairement à ce qui est observé aux électrodes de platine on peut atteindre des potentiels très réducteurs, que ce soit en présence de cations alcalins ou d'ammonium quaternaires. Les alcalins sont réduits au-delà de - 3,5 V sensiblement au même potentiel que les ammonium quaternaires. Si on augmente la teneur en eau du milieu, on retrouve la différence de comportement du lithium et des autres cations, le potentiel devient plus négatif dans le cas du lithium et se déplace vers les potentiels positifs pour les autres cations. Ce déplacement est plus important en présence des cations alcalins, pour le perchlorate de sodium une variation de la teneur en eau de 0,01 M à 0,1 M produit un déplacement d'environ 600 mV.

II-4- Conclusion :

Il est possible de disposer d'électrolytes totalement dissociés dans l'ODPN, on peut donc l'utiliser en électrochimie. Le domaine d'électroactivité à l'électrode de platine poli est particulièrement important, on dispose de plus de 6 V en milieu $LiClO_4$ 0,1 M. Sur la figure 17 nous avons reporté les domaines d'électroactivité de divers solvants mesurés par rapport au couple ferrocène-ferricinium, on voit que l'ODPN permet d'atteindre des potentiels singulièrement élevés en oxydation tout comme le nitrométhane et le carbonate de propylène. En réduction, le comportement de l'ODPN est assez voisin de l'acétonitrile, solvant auquel il s'apparente souvent comme nous aurons l'occasion de le revoir.

CHAPITRE III

ETUDE DE SYSTEMES OXYDOREDUCTEURS

III-1- Systèmes Ag/Ag^+ et $Hg/Hg_2^{2+}/Hg^{2+}$:

III-1-1- Etude du système Ag/Ag^+ :

L'étude de ce système oxydo réducteur a déjà été décrite au chapitre II pour la mise au point d'une électrode de référence et a fait l'objet d'une publication (47). On peut simplement rappeler la valeur du potentiel normal du couple par rapport au système de référence Fc/Fc^+.

$$E_o = 0,070 \text{ V}$$

III-1-2- Etude des systèmes oxydo réducteurs du mercure :

Le mercure présente trois degrés d'oxydation, le mercure métal Hg, le mercure mercurique Hg^{2+} et le mercure mercureux Hg_2^{2+}. Dans l'eau en milieu non complexant, l'oxydation du mercure peut être arrêtée au niveau du mercure I qui est stable puisque le taux de dismutation des ions mercureux est d'environ 1 %. Dans les solvants organiques comme le DMF (48) la N methylpyrrolidone (49) le DMSO (50) l'oxydation conduit à un mélange des ions Hg_2^{2+} et Hg^{2+}, par contre dans l'éthanolamine (51), l'éthylenediamine (52), le N méthylacétamide, la dismutation du mercure (I) est totale et l'oxydation du mercure conduit aux ions Hg^{2+}.

a) - Etude à l'électrode à gouttes de mercure :

Le perchlorate mercureux est soluble dans l'ODPN en milieu acide. Les tracés des polarogrammes pour des concentrations variables d'ions Hg_2^{2+} sont très déformés par des maximums polarographiques que nous n'avons pas réussi à éliminer complètement, néanmoins, le palier de réduction de la vague polarographique est proportionnel à la concentration des ions Hg_2^{2+}.

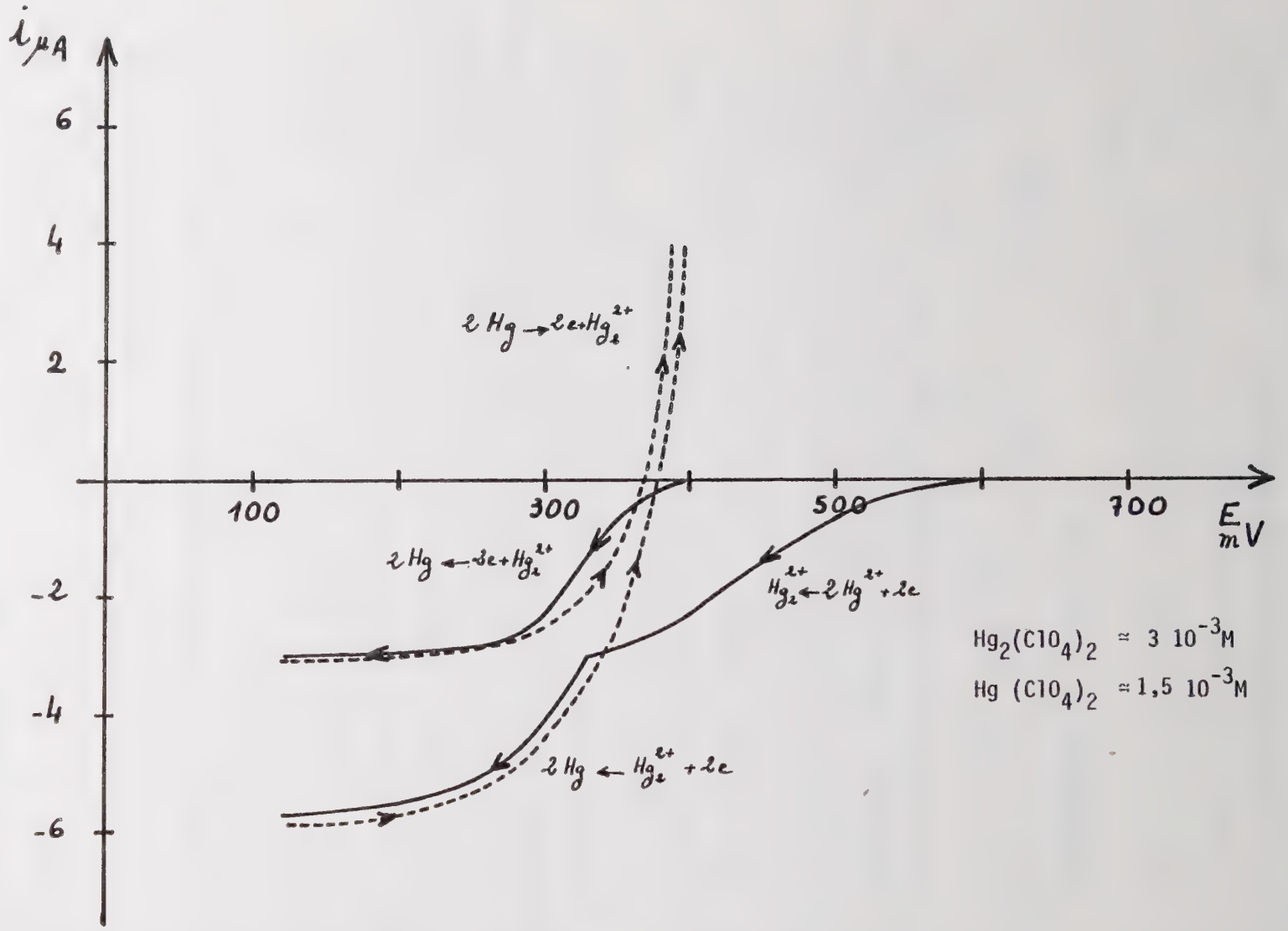


Fig. 18 : Courbe voltampérométrique des systèmes $Hg/Hg_2^{2+}/Hg^{2+}$ à l'électrode tournante de platine poli

Si on étudie la réduction du perchlorate mercurique, les résultats sont tout à fait analogues car finalement c'est l'ion Hg_2^{2+} qui est réduit électrochimiquement après la réduction chimique des ions Hg^{2+} par le mercure de l'électrode, ceci à cause de l'équilibre de dismutation du mercure (I) qui est déplacé vers la gauche dans l'ODPN.

$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg + Hg^{2+}$$

Que ce soit en présence d'ions Hg_2^{2+} ou Hg^{2+} l'analyse de la variation des potentiels d'équilibre ne conduit à aucun résultat satisfaisant, nous reviendrons d'ailleurs sur ce problème dans un paragraphe suivant.

b) - Etude à l'électrode de platine poli :

Les résultats obtenus à l'électrode à gouttes de mercure étant inexploitables, nous avons repris cette étude à l'électrode de platine poli.

- Cas des ions Hg_2^{2+} :

Les ions mercureux sont réductibles à l'électrode de platine poli, selon la réaction :

$$Hg_2^{2+} + 2\,e \rightarrow 2\,Hg \downarrow$$

La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration en ion Hg_2^{2+} (figure 18). La vague de réduction répond à l'équation :

$$E_{el} = E_o + \frac{0,06}{2} \log \frac{(I_D - i)}{2\, d_{Hg_2^{2+}}}$$

La courbe $E = f\{\log(I_D - i)\}$ est une droite de pente 80 mV, le système Hg/Hg_2^{2+} n'est donc pas réversible. Au cours du balayage retour il est possible d'observer la redissolution du mercure métallique déposé sur l'électrode, et le potentiel à courant nul mesuré dans ces conditions répond à la loi de Nernst

avec une pente de 30 mV conformément à la relation :

$$E = E_o + \frac{0,06}{2} \log [Hg_2^{2+}]$$

L'extrapolation à concentration molaire permet de déterminer le potentiel normal apparent du couple Hg_2^{2+}/Hg.

$$E^1_o = 0,450 \text{ V} \quad \text{par rapport à la référence } Ag/Ag^+ \ (\pm 0,005V)$$

Comme dans de nombreux solvants organiques déjà étudiés (50), les ions Hg_2^{2+} ne sont pas oxydables dans l'ODPN à l'électrode de platine poli contrairement à ce que l'on observe dans l'eau. Ceci confirme la non réversibilité du système Hg^{2+}/Hg_2^{2+} à cette électrode.

Remarque :

Nous avons indiqué précédemment que le couple Hg/Hg_2^{2+} ne suivait pas la loi de Nernst à l'électrode à gouttes de mercure, par contre à l'électrode de platine poli cette loi est bien vérifiée. Nous avons essayé d'interpréter ce phénomène.

Si l'on trace la courbe d'oxydation d'une électrode à goutte pendante de mercure, on observe avant l'oxydation du mercure un pic de courant. La comparaison de la position de ce pic avec la vague d'oxydation observée à l'électrode à gouttes montre qu'il s'agit de la même réaction électrochimique.

Après avoir longtemps pensé à la présence d'une impureté complexante conduisant à une vague d'oxydation du mercure déplacée vers les potentiels négatifs, nous avons abandonné cette hypothèse pour différentes raisons :

- Il n'a pas été possible de déterminer la nature de cette impureté et malgré toutes les étapes de purification du solvant la hauteur de cette vague est inchangée ;
- L'analyse de la variation de la hauteur de cette vague en fonction de

la hauteur du réservoir de mercure montre que le courant est directement proportionnel à la hauteur de mercure ce qui n'est pas caractéristique d'une vague de diffusion mais plutôt d'une vague d'adsorption.

- Contrairement à ce que l'on observe pour une vague de diffusion, l'influence d'une augmentation de la température ne se traduit pas par une augmentation du courant correspondant au palier de la vague observée.

- Une coulométrie sur nappe de mercure à potentiel contrôlé + 0,3 V correspondant au palier de la vague d'oxydation ne fait pas apparaître une diminution de la hauteur de cette vague, ce qui devrait être observé dans le cas d'une réaction électrochimique.

L'ensemble de ces constatations expérimentales nous permet de penser qu'il s'agit plutôt d'une vague d'adsorption qui perturbe l'oxydation simple du mercure, il s'en suit qu'en présence d'ions Hg_2^{2+} le potentiel mesuré à courant nul n'est pas un potentiel d'équilibre. La nature exacte du phénomène mis en jeu sortant quelque peu du cadre de ce travail nous ne l'avons pas plus approfondie.

- Cas des ions Hg^{2+} :

Les ions Hg^{2+} sont réductibles à l'électrode de platine poli en deux étapes successives :

$$2\ Hg^{2+} + 2\ e \rightarrow Hg_2^{2+}$$

$$Hg_2^{2+} + 2\ e \rightarrow 2\ Hg\downarrow$$

Les deux vagues sont proportionnelles à la concentration des ions Hg^{2+} et ont même hauteur (figure 18). La position de la seconde vague est identique à celle observée lors de la réduction des ions Hg_2^{2+} seul. Si on effectue le balayage retour à partir du palier de diffusion de la seconde vague on observe l'oxydation du mercure en ions Hg_2^{2+}. Ces résultats confirment donc l'existence de l'ion Hg_2^{2+} et sa stabilité dans l'ODPN.

c) - Evaluation approximative de la constante de dismutation de Hg_2^{2+} :

Dans la mesure où après l'oxydation coulométrique du mercure on observe seulement la vague de réduction des ions Hg_2^{2+}, on peut dire que ceux-ci sont peu dismutés, par conséquent le potentiel normal du couple Hg_2^{2+}/Hg est inférieur

à celui du couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+} et l'ion Hg^{2+} doit oxyder le mercure selon la réaction :

$$Hg^{2+} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{2+}$$

Expérimentalement, nous avons tracé la courbe voltampérométrique de réduction des ions Hg^{2+} à une électrode de platine poli, celle-ci présente deux vagues comme nous l'avons décrit précédemment, si on agite cette solution avec du mercure et que l'on trace l'évolution des courbes intensité potentiel on constate une diminution de la première vague au profit de la seconde, la hauteur totale étant conservée conformément à la stoechiométrie de l'équilibre de dismutation.

Pour déterminer la constante de dismutation des ions mercureux, il suffit de pouvoir mesurer les concentrations des ions Hg^{2+} et Hg_2^{2+} à l'équilibre. M. BREANT (48) a utilisé le fait que les ions Hg_2^{2+} sont oxydables dans l'eau à une électrode de platine poli. Une dilution aqueuse et un étalonnage permettent alors de déterminer leur concentration. Connaissant la concentration initiale d'ion Hg^{2+} on peut déduire la concentration restante, cette méthode n'est utilisable que dans la mesure où la dismutation des ions Hg_2^{2+} dans l'eau est plus faible que dans le solvant. Pour déterminer cette constante de dismutation J. COURTOT COUPEZ propose une méthode potentiométrique indirecte permettant d'atteindre le potentiel normal apparent du couple $Hg\downarrow/Hg^{2+}$ dans le DMSO (50). Pour notre part nous avons mesuré la hauteur de la vague de réduction des ions Hg^{2+} après agitation en présence de mercure pendant douze heures, la hauteur de cette vague étant proportionnelle à la concentration de mercure (II) restante on peut alors écrire :

$$I_{D_{Hg^{2+}}} = \frac{2}{2} \, d_{Hg^{2+}} \, [Hg^{2+}]_S$$

Connaissant la concentration initiale de mercure II il est facile de calculer la concentration d'ions Hg_2^{2+} apparue à partir du bilan :

$$C_o = [Hg^{2+}] + [Hg_2^{2+}]$$

Dans ces conditions, la constante de dismutation K_D s'écrit :

$$K_D = \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg_2^{2+}]} = 10^{-1,3} = 5.10^{-2}$$

Cette détermination ne peut être considérée que comme un ordre de grandeur par suite de la relative imprécision de la mesure, les ions mercureux seraient alors légèrement plus dismutés que dans l'eau où la constante de dismutation est égale à 10^{-2}.

A partir de la constante de dismutation on peut calculer les potentiels normaux des couples Hg^{2+}/Hg_2^{2+} et Hg^{2+}/Hg :

$$E = E^1_o + \frac{0,06}{2} \log [Hg_2^{2+}]$$

$$E = E^2_o + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}$$

d'où l'on tire le potentiel normal du couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+} :

$$E^2_o = E^1_o - 0,06 \log K_D = 0,53 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$$

Le potentiel du couple Hg^{2+}/Hg a pour valeur :

$$E^3_o = \frac{0,53 + 0,45}{2} = 0,49 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$$

III-2- Etude de la réduction polarographique des ions alcalins :

Très peu de sels métalliques étant solubles dans l'ODPN, il nous a semblé intéressant d'étudier la réduction polarographique des cations alcalins. Nous avons utilisé les perchlorates de sodium, de lithium et de potassium ainsi que l'hexafluorophosphate de potassium, ces électrolytes sont solubles dans l'ODPN et totalement dissociés aux concentrations utilisées. Il est nécessaire d'utiliser un électrolyte support plus difficilement réductible que l'alcalin étudié, d'après l'étude du domaine d'électroactivité l'emploi du perchlorate de tétrabutylammonium à la concentration 0,1 M s'avère convenable.

La réduction polarographique des alcalins conduit à la formation des amalgames des métaux correspondant que nous avons mis en évidence :

$$Hg + M^+ + e \rightarrow M(Hg)$$

Si on admet que l'échange d'électrons est rapide à la surface de l'électrode et que l'apport de matière à celle-ci est uniquement contrôlée par la diffusion des substances électroactives on peut exprimer le potentiel d'électrode par la relation :

$$E = E_o + 0{,}06 \log \frac{[M^+]_e}{[M(Hg)]_e}$$

où : E_o est le potentiel normal du système étudié
$[M^+_e]$ la concentration de M^+ à l'électrode
$[M(Hg)]_e$ la concentration du métal M dans le mercure de l'électrode.

La théorie des courbes intensité potentiel établie initialement pour une électrode plane est également applicable pour l'électrode à gouttes, les coefficients de proportionnalité d étant différents ; dans ces conditions après avoir exprimé les concentrations à l'électrode en fonction du courant il vient :

$$E = E_o + 0{,}060 \log \frac{d_{M(Hg)}}{d_{M^+}} + 0{,}060 \log \frac{I_D - i}{i}$$

Son potentiel de demi vague est donné par la relation :

$$E_{1/2} = E_o + 0{,}06 \log \frac{d_{M(Hg)}}{d_{M^+}}$$

Cette équation montre que le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration d'espèces réduites.

III-2-1- Réduction des ions Na^+ : fig. 19

Le palier de la vague de réduction est proportionnel à la concentration des ions sodium. Pour une hauteur de mercure de 40 cm à 25°C, on peut évaluer d par la mesure de la pente de la droite $I_D = f(C)$.

$$d_{Na^+} = 0,88 \text{ mA/mole}$$

Le traitement mathématique de la vague polarographique obtenu en portant la variation de E en fonction de $\log \left(\frac{I_D - i}{i} \right)$ montre que le système n'est pas rigoureusement réversible, on obtient une droite de pente 0,072 V l'ordonnée à l'origine conduit à la valeur de $E_{1/2}$ (fig. 20).

$$E_{1/2} \simeq - 2,120 \text{ V} \pm 0,005 \text{ V}$$

Cette valeur est identique au potentiel de demi-vague directement relevé à partir du tracé des polarogrammes, il est indépendant de la concentration des ions Na^+, ce qui confirme la dissociation totale du perchlorate de sodium.

Le tracé de la courbe $I_D = f\sqrt{h}$ (h : hauteur de la colonne de mercure) montre que le courant limite est uniquement contrôlé par la diffusion des ions Na^+ (fig. 21).

Tableau VI : Analyse mathématique de la vague de réduction polarographique des ions Na^+

E V	I_D µA	i µA	$I_D - i$ µA	$\log \frac{I_D - i}{i}$
- 2,000	- 9,5	- 0,3	- 9,2	1,486
- 2,075	-	- 2,1	- 7,4	0,547
- 2,125	-	- 5,5	- 4,0	- 0,138
- 2,175	-	- 8,1	- 1,4	- 0,762
- 2,250	-	- 9,5	0	

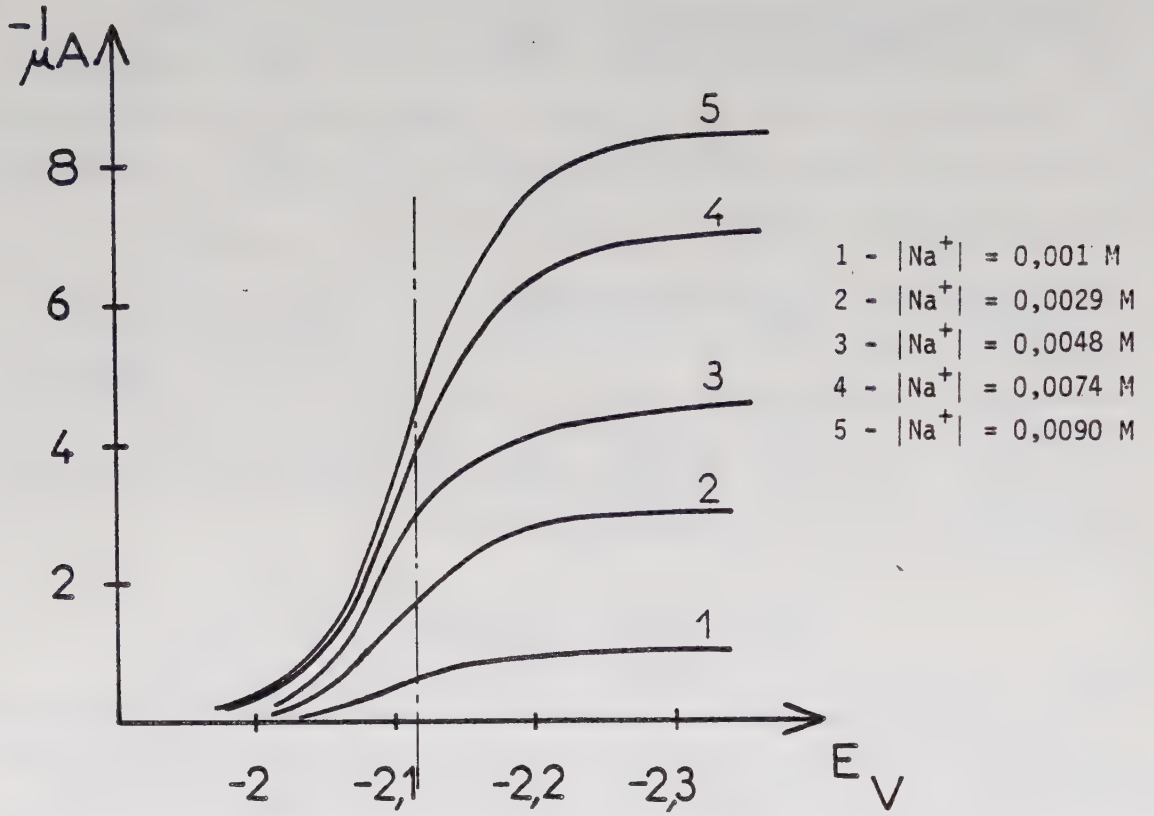


Fig. 19 : Réduction polarographique des ions sodium

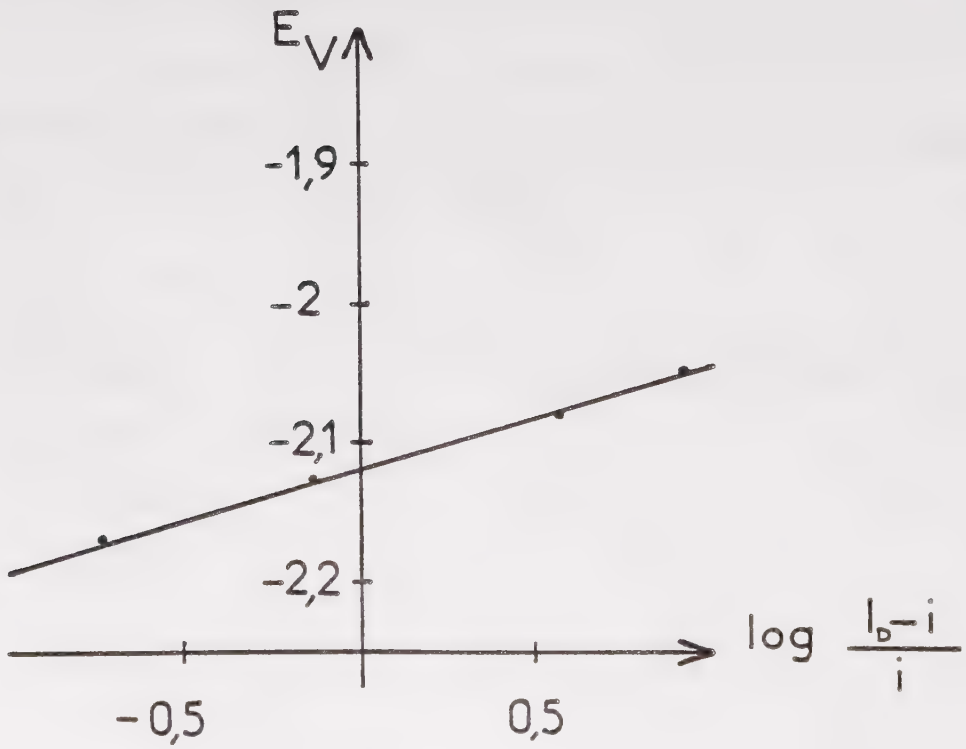


Fig. 20 : Transformée logarithmique de la vague polarographique de réduction des ions Na+

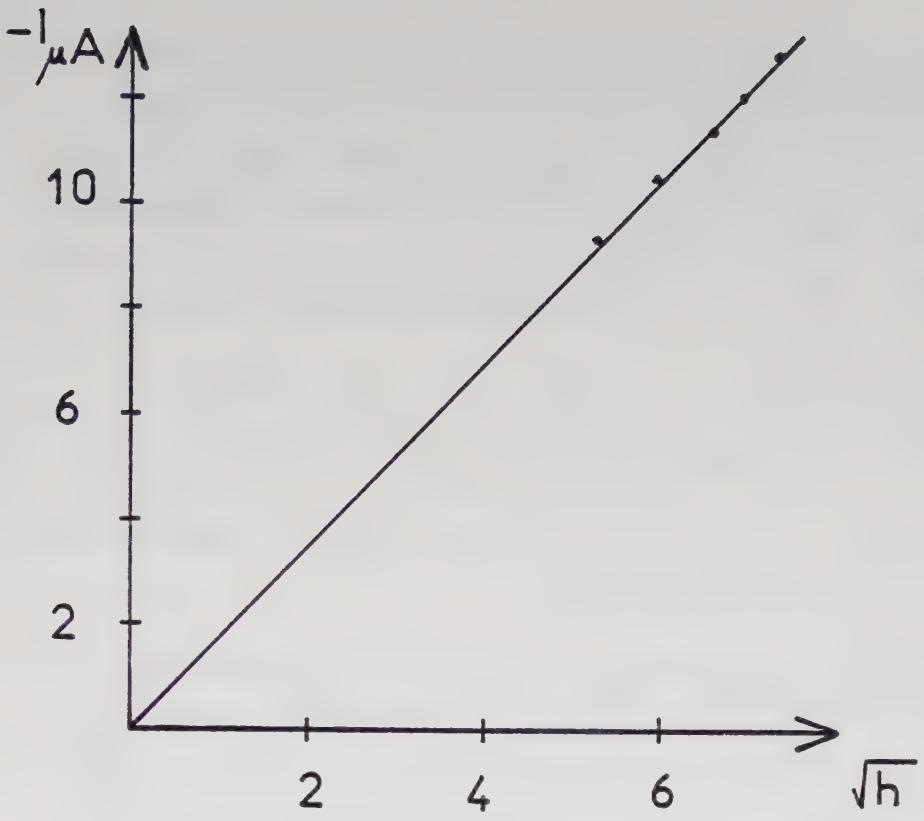


Fig. 21 : Variation de la hauteur du palier en fonction de la racine carrée de la hauteur du mercure : cas des ions Na^+

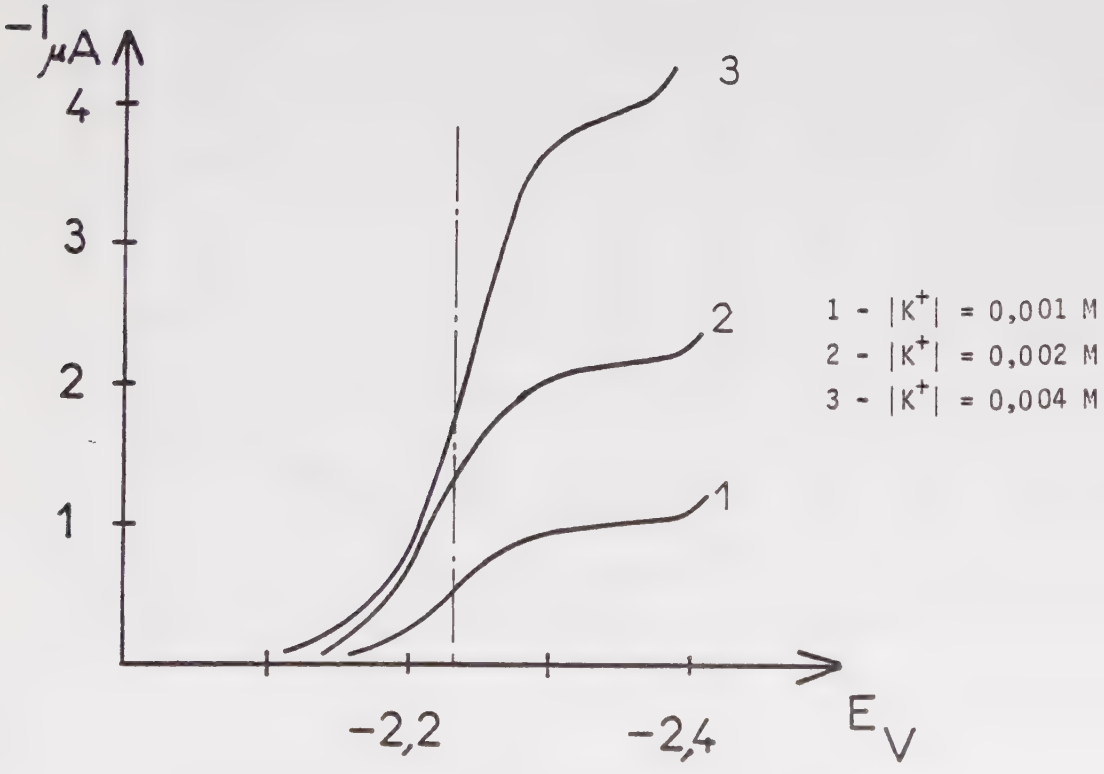


Fig. 22 : Réduction polarographique des ions potassium

III-2-2- Réduction des ions K^+ : (fig 22)

Le perchlorate de potassium étant peu soluble dans l'ODPN, nous avons également utilisé l'hexafluoraphosphate de potassium qui est beaucoup plus soluble. La hauteur du palier de réduction est proportionnelle à la concentration des ions K^+ ; de la pente de la droite d'étalonnage on déduit d_{K^+} :

$$d_{K^+} = 0,93 \text{ mA/mole}$$

La comparaison de d_{K^+} et d_{Na^+} montre que les ions Na^+ et K^+ ont sensiblement des coefficients de diffusion identiques.

L'analyse mathématique de la vague de réduction des ions K^+ montre que le système est quasi réversible, la courbe $E = f\{\log (\frac{I_D - i}{i})\}$ est une droite de pente 0,062V, néanmoins la position de la vague de réduction très près du mur de l'électrolyte support rend difficile la mesure du courant limite de diffusion qui a pourtant été effectuée et utilisée.

Tableau VII : Analyse mathématique de la vague de réduction polarographique des ions K^+

E_V	I_D µA	i µA	$I_D - i$ µA	$\log \frac{I_D - i}{i}$
- 2,150	- 2,3	- 0,15	- 2,15	+ 1,156
- 2,175	-	- 0,35	- 1,95	+ 0,745
- 2,200	-	- 0,70	- 1,60	+ 0,359
- 2,212	-	- 1,00	- 1,30	+ 0,113
- 2,225	-	- 1,35	- 0,95	- 0,152
- 2,250	-	- 1,80	- 0,50	- 0,556
- 2,300	-	- 2,20	- 0,1	- 1,34

Le potentiel de demi vague : - 2,220 V est indépendant de la concentration et identique pour $KClO_4$ ou KPF_6, ces deux électrolytes sont donc totalement dissociés dans l'ODPN. Comme dans le cas des ions Na^+ la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la racine carrée de la hauteur de mercure.

III-2-3- Réduction des ions Li^+ :

La hauteur de la vague de réduction est proportionnelle à la concentration, la détermination du coefficient d_{Li^+} montre que les ions Li^+ sont beaucoup moins mobiles que les ions Na^+ et K^+

$$d_{Li^+} = 0,6 \ \mu A/mole$$

La courbe $E = f\{\log (\frac{I_D - i}{i})\}$ est une droite de pente 0,090V, le système $Li^+/Li^+_{(Hg)}$ est donc plus irréversible que les deux systèmes étudiés précédemment, le potentiel de demi vague est indépendant de la concentration et voisin de - 2,120 V la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la racine carrée de la hauteur du mercure.

E V	I_D µA	i µA	$I_D - i$ µA	$\log \frac{I_D - i}{i}$
- 2,05	- 5,4	- 0,40	- 5	+ 1,096
- 2,10	-	- 1,10	- 4,30	+ 0,592
- 2,20	-	- 2,85	- 2,55	- 0,048
- 2,25	-	- 4,30	- 1,10	- 0,592
- 2,30	-	- 5,20	- 0,20	- 1,414

Tableau VIII : Analyse mathématique de la vague de réduction des ions Li^+

III-2-4- Réduction des ions Rb^+ et Cs^+ :

Les courbes de réduction polarographique des alcalins Rb^+ et Cs^+ sont très irréversibles, nous donnons cependant leurs potentiels de demi vague à titre indicatif :

$E_{1/2\ Rb^+} = - 2,25$ V $\qquad\qquad$ $E_{1/2\ Cs^+} = - 2,28$ V

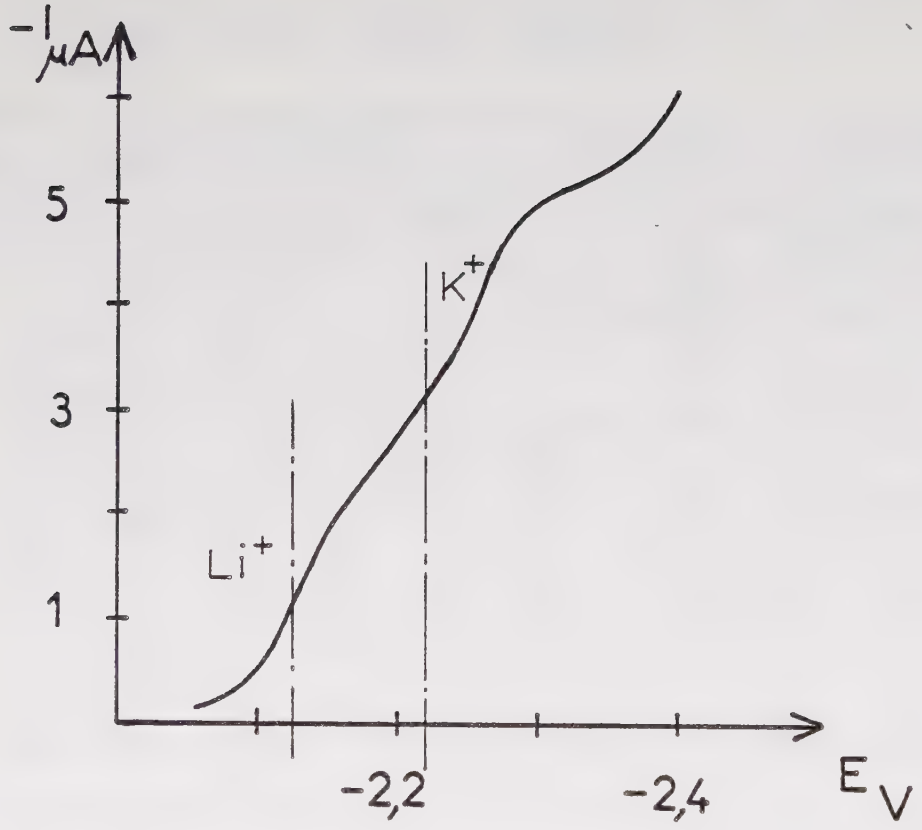


Fig. 23 : Réduction polarographique d'un mélange des cations Li^+ et K^+

Comme dans le cas des trois autres alcalins étudiés, la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration et à la racine carrée de la hauteur de la colonne du mercure.

D'après nos travaux, c'est le potassium qui est le plus difficilement réductible ; les ions lithium et sodium sont quant à eux réduits en même temps. Ce résultat est en contradiction avec ceux obtenus dans de nombreux solvants organiques tels le sulfolane, le DMSO, le carbonate de propylène où le lithium est le plus difficile à réduire. De manière à vérifier nos résultats, nous avons tracé le polarogramme d'une solution contenant des ions lithium et potassium en milieu perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M ; on observe bien l'existence de deux vagues successives, la seconde étant bien due à la réduction des ions potassium ; les potentiels de demi vague des deux cations sont conformes à ce qui a été trouvé précédemment (fig 23).

Remarque :

A partir du rapport des hauteurs des vagues polarographiques à concentration égale pour deux alcalins, toutes autres conditions expérimentales étant identiques, il est possible de déterminer le rapport des conductivités équivalentes des deux ions .

En polarographie, le coefficient de diffusion d'un ion est relié au courant de diffusion limite par la relation d'Ilkovic :(53)

$$D^{1/2} = \frac{I_D}{n\ 607\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ C}$$

Pour des conditions opératoires identiques on peut écrire :

$$D^{1/2} = \frac{I_D}{k\ C} \quad \text{d'où} \quad I_D = d.C$$

D'après la relation de Stoke-Einstein(54), D est relié à la conductivité équivalente de l'ion :

$$D = \frac{RT\lambda}{ZF^2}$$

A partir de ces relations on peut écrire :

$$\frac{I_{DLi^+}}{I_{DNa^+}} = \frac{d_{Li^+}}{d_{Na^+}} = \frac{D^{1/2}_{Li^+}}{D^{1/2}_{Na^+}} = \frac{\lambda^{1/2}_{Li^+}}{\lambda^{1/2}_{Na^+}}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{\lambda_{Li^+}}{\lambda_{Na^+}} = \frac{d^2_{Li^+}}{d^2_{Na^+}} = 0,47$$

L'écart observé entre ce résultat et le rapport des conductivités équivalentes des ions Li^+ et Na^+ est de 7 %, ce qui compte tenu des incertitudes relatives à la première mesure est satisfaisant :

$$\frac{\lambda_{o\ Li^+}}{\lambda_{o\ Na^+}} = 0,506$$

Dans le cas des ions potassium malgré une plus grande incertitude concernant la mesure du courant maximum due à la position de la vague polarographique on obtient :

$$\frac{\lambda_{o\ Li^+}}{\lambda_{o\ K^+}} = \frac{d^2_{Li^+}}{d^2_{K^+}} = 0,31$$

Par conductivité on mesure un rapport $\frac{\lambda_{o\ Li^+}}{\lambda_{o\ K^+}} = 0,37$

III-3- Etude des systèmes oxydoréducteurs Iode/iode(-I): (55)

L'ensemble de cette étude a été réalisée en présence de perchlorate de tétrabutylammonium à la concentration 0,1 M à une électrode tournante de platine poli.

III-3-1- Etude voltampérométrique :

a) - Oxydation de l'iodure seul :

La courbe voltampérométrique d'oxydation de l'iodure de tétrabutylammonium présente deux vagues successives de hauteur proportionnelle à la concentration d'iodure initiale (figure 24), la première vague est deux fois plus haute que la seconde, ceci est compatible avec le mécanisme d'oxydation suivant :

$$3\ I^- \rightarrow I_3^- + 2\ e$$
$$2\ I_3^- \rightarrow 2I_2 + 2\ e$$

Le courant limite de diffusion de chaque vague est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode conformément à la loi de LEVICH.

Les deux vagues d'oxydation successives ont pour équations :

1ère vague :

$$E = E^1_o + 0{,}03 \log \frac{4}{27} \frac{(d_{I^-})^3}{dI_3^-} + 0{,}03 \log \frac{i}{(I_{D'} - i)^3}$$

$$E_{1/2} = E^\circ_1 + 0{,}03 \log \frac{4}{3} \frac{dI^-}{dI_3^-} - 0{,}06 \log [I^-]_S$$

En prenant pour origine des intensités le palier de la première vague de hauteur $I_{D'}$ on peut calculer l'équation de la seconde vague.

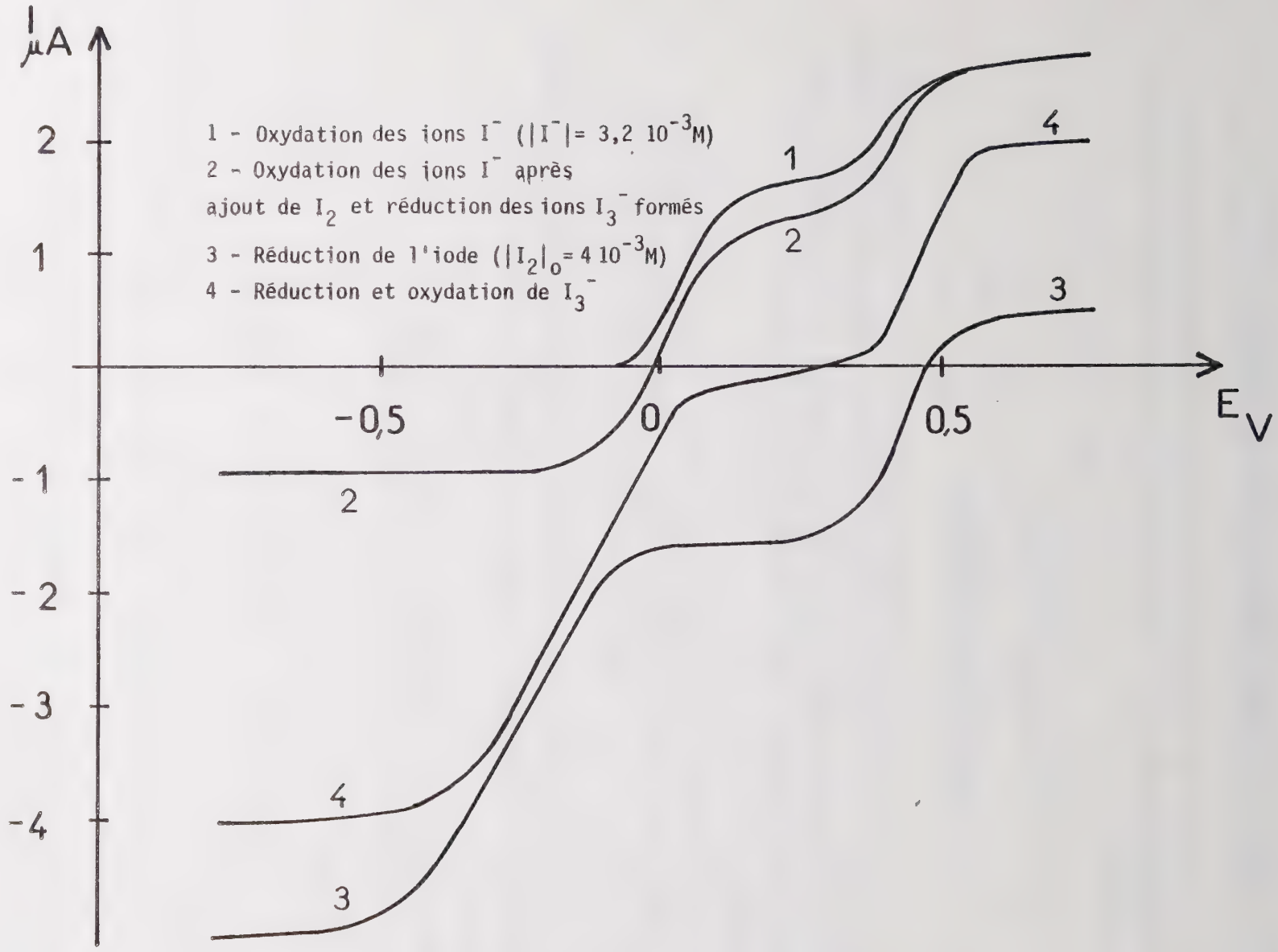


Fig. 24 : Courbes voltampérométriques des systèmes $I_2/I_3^-/I^-$ à l'électrode tournante de platine poli
(Electrolyte support Bu_4NClO_4 0,1 M)

2ème vague :

$$E = E^2_o + 0{,}03 \log \frac{27 (d_{I_3^-})^2}{8 (d_{I_2})^3} + 0{,}03 \log \frac{i^3}{(I_D - i)^2}$$

$$E_{1/2} = E_o^2 + 0{,}03 \log \frac{9}{16} \frac{(d_{I_3^-})^2 (d_{I^-})}{(d_{I_2})^3} + 0{,}03 \log [I^-]_S$$

L'analyse mathématique de ces deux vagues montre, comme pour les autres systèmes étudiés, une irréversibilité partielle. Les potentiels des demi-vagues varient bien avec la concentration dans le sens prévu par les équations proposées.

b) - Oxydation des iodures en présence d'iode :

Si à une solution d'iodure on ajoute de l'iode en défaut, on peut constater une diminution de la première vague d'oxydation de l'iodure, par contre la hauteur totale de la vague globale est sensiblement constante; il apparaît simultanément en réduction une vague de hauteur triple de la diminution de la première vague, ce qui est compatible avec la formation du complexe I_3^- :

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$$

Si l'iode ajoutée est en excès, on observe une seule vague d'oxydation, celle de I_3^- tandis qu'apparaît la vague de réduction de l'iode en triiodure.

c) - Réduction de l'iode seul :

A l'électrode de platine poli l'iode est réduit en deux étapes correspondant aux réactions électrochimiques :

$$2e + 3\ I_2 \rightarrow 2\ I_3^-$$
$$2e + I_3^- \rightarrow 3\ I^-$$

Avec une solution fraiche d'iode on observe que la seconde vague est pratiquement deux fois plus haute que la première, cependant on peut constater

l'apparition d'une vague d'oxydation de l'ion triiodure au bout de quelques instants. On peut expliquer ceci par la réaction de l'iode sur l'ODPN avec production de triiodure, ce résultat a été observé par J. COURTOT COUPEZ dans le DMSO (56). Dans ce solvant l'iode se dismuterait partiellement en I_3^- et $I^{(+I)}$, cette dernière espèce attaquant le solvant pour former de l'iododiméthylsulfoxyde qui n'avait pu être isolé. Au cours d'une étude dans le HMPT, J.Y. GAL a également observé une instabilité des solutions d'iode dans ce solvant.(57).

Nous n'avons pas étudié en détail la réaction dans l'ODPN, nous avons cependant pu observer qu'il y a effectivement acidification du milieu au cours de la décomposition de l'iode, ce qui semble conforme à une attaque du solvant. On peut alors imaginer une substitution d'un hydrogène de l'ODPN par (I^{+I}) selon un mécanisme identique à celui proposé dans le DMSO.

Si l'on suit par ampérométrie la décroissance de la vague de réduction de l'iode, on constate que la moitié de celle-ci a disparu au bout de 4 heures à 25°C ; la décomposition est donc assez lente, nous verrons que l'on peut utiliser cette remarque par la suite.

d) - Réduction de l'iode en présence d'iodure :

Lors de l'ajout d'iodure à une solution fraiche d'iode la vague de réduction de I_2 diminue tandis que la vague de réduction du triiodure augmente ainsi que sa vague d'oxydation, ce qui est conforme à l'existence du complexe I_3^-. Pour des quantités équivalentes d'iode et d'iodure, la vague d'oxydation du triiodure est moitié moins haute que sa vague de réduction. Si l'iodure est en excès, sa vague d'oxydation apparaît (figure 24).

Remarque : Lors de l'addition d'une solution titrée d'iodure à une solution fraiche d'iode dans l'ODPN, nous avons pu constater que l'évolution des courants de réduction de I_2 et d'oxydation de I_3^- en fonction du volume d'iodure ajouté était linéaire, ceci parce que sur un temps suffisamment court l'iode réagit préférentiellement sur l'iodure pour former le complexe I_3^-.

III-3-2- Détermination des potentiels normaux des systèmes I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 :

a) - Potentiel normal du couple I^-/I_3^- :

Pour une solution contenant à la fois I^- et I_3^-, le potentiel d'une électrode de platine est donné par la relation :

$$E = E'_o + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

Après détermination des concentrations en I_3^- et I^- à l'équilibre par ampérométrie à l'électrode de platine poli, le tracé de la courbe $E = f \{ \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \}$ conduit à une droite de pente 31 mV et d'ordonnée à l'origine E'_o. Le système I_3^-/I^- suit donc correctement la loi de Nernst figure 25.

E'_o = - 228 mV par rapport à la référence Ag/Ag^+. ($\pm$ 0,005 V)

b) - Potentiel normal du couple I_3^-/I_2 :

Pour une solution contenant à la fois de l'iode et son complexe I_3^- le potentiel est donné par la relation :

$$E = E^2_o + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2}$$

La concentration en triiodure peut être déterminée facilement par ampérométrie après étalonnage. La concentration en iode est plus délicate à déterminer par suite de son instabilité dans l'ODPN. Néanmoins si l'on compare la hauteur théorique des vagues d'oxydation de l'iodure et de réduction de l'iode correspondent aux équilibres :

$$3\ I^- \rightarrow I_3^- + 2\ e$$

$$3\ I_2 + 2e \rightarrow 2\ I_3^-$$

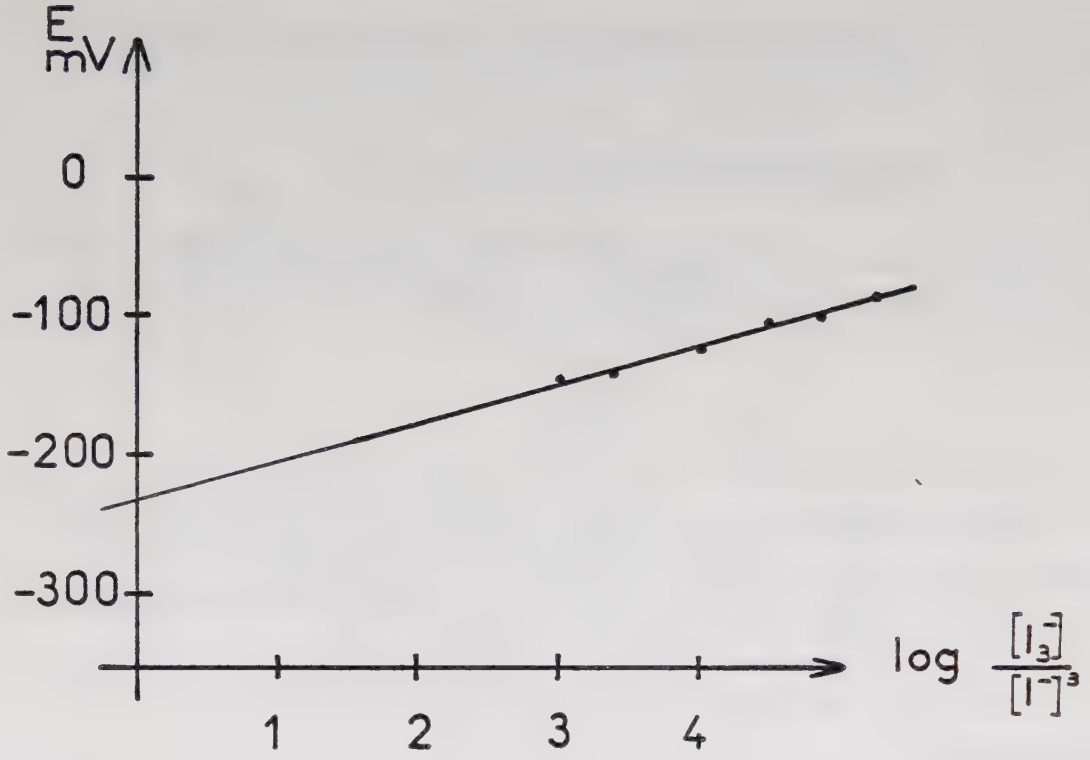


Fig. 25 : Détermination du potentiel normal du couple I^-/I_3^-
courbe $E = f\{\log [I_3^-]/[I^-]^3\}$

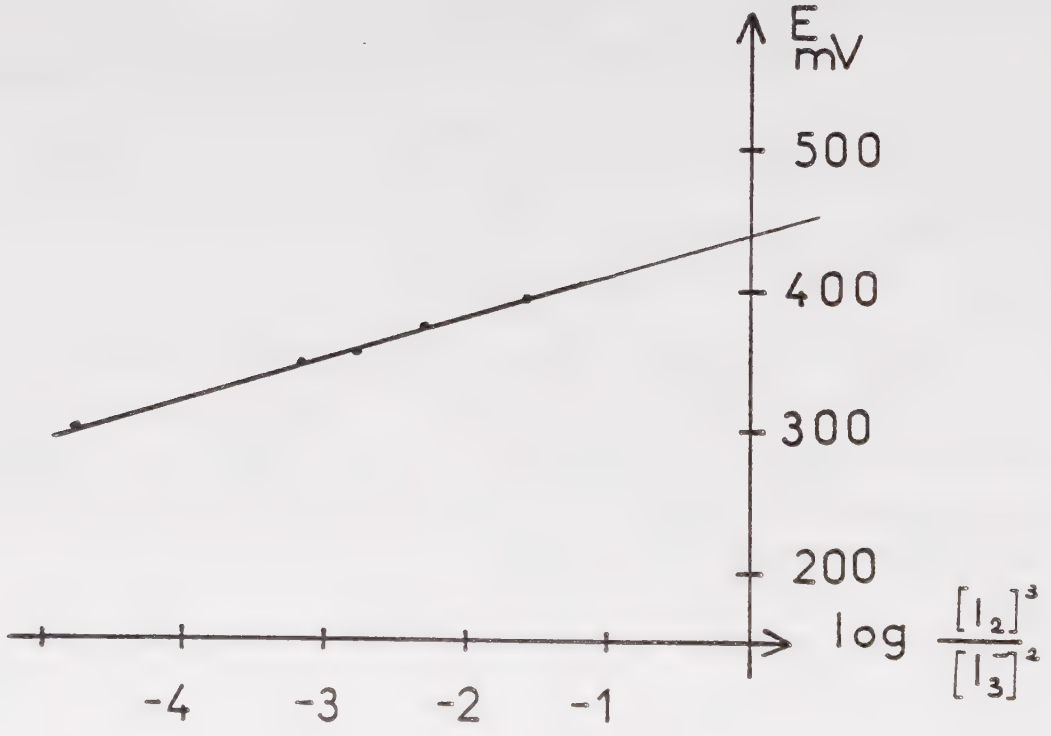


Fig. 26 : Détermination du potentiel normal du couple I_3^-/I_2
courbe $E = f\{\log [I_2]^3/[I_3^-]^2\}$

On peut écrire :

$$I_{D_{I^-}} = \frac{2}{3} d_{I^-} [I_3^-]_S$$

$$I_{D_{I_2}} = \frac{2}{3} d_{I_2} [I_2]_S$$

en supposant les coefficients de diffusion voisins, la courbe d'étalonnage de l'iode peut être sensiblement confondue avec celle de l'iodure. La validité de cette approche est confirmée par les rapports des hauteurs de vagues observées ainsi dans le cas de l'oxydation et de la réduction d'une solution équimolaire d'iodure et de triiodure ; on observe bien une vague de réduction de I_3^- triple de la vague d'oxydation de l'iodure.

En effectuant cette approximation, le tracé de la courbe $E = f\{\log \frac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2}\}$ conduit à une droite de pente 31 mV et d'ordonnée à l'origine E_o^2 (figure 26).

$$E_o^2 = + 432 \text{ mV par rapport à la référence } Ag/Ag^+ (\pm 0{,}005 \text{ V})$$

Remarque : Au chapitre concernant l'étude des complexes dans l'ODPN, nous confirmerons ces deux valeurs de potentiels normaux par l'exploitation mathématique de la courbe de titrage de l'iode par les ions iodure.

III-4- Conclusion :

L'ensemble de nos travaux concernant l'étude de quelques systèmes oxydoréducteurs simples dans l'ODPN montre que les systèmes sont partiellement irréversibles. Il n'est donc pas possible d'exploiter directement les déplacements de vagues à la détermination des constantes de stabilité des complexes dans l'ODPN; par contre la plupart des systèmes étudiés suivent la loi de Nernst à courant nul. Seule cette méthode pourra permettre l'étude des complexes, nous pourrons notamment l'appliquer à la détermination des complexes entre les halogénures et les ions Ag^+ et Hg^{2+}.

CHAPITRE IV

REACTIONS DE FORMATION DE COMPLEXES DANS L'ODPN

Selon ses propriétés solvatantes un solvant peut stabiliser certaines espèces qui n'existent pas dans l'eau, inversement des espèces stables dans l'eau peuvent cesser d'exister dans ce solvant. Il est donc intéressant de pouvoir comparer la stabilité de quelques complexes dans l'eau et l'ODPN. La connaissance des constantes de stabilité dans les deux milieux nous permettra ultérieurement de déterminer les coefficients d'activité de transfert de quelques ions. Au cours de ce travail nous nous limiterons à l'étude des complexes de l'argent (I), du mercure (II) avec les halogénures et du complexe triiodure, l'abondance des résultats obtenus dans d'autres milieux permettant d'utiles comparaisons.

IV-1- Complexe triiodure :

Comme nous l'avons vu au précédent chapitre, l'iode donne avec l'anion iodure le complexe triiodure, ces résultats sont tout à fait conformes à ceux observés dans nombre de solvants étudiés (56-57-58-59).

Considérons l'équilibre de dissociation du complexe I_3^- :

$$I_3^- \rightleftarrows I_2 + I^-$$

$$\beta_1 = \frac{[I_3^-]}{[I_2]\,[I^-]}$$

Pour une solution contenant I^-, I_2 et I_3^- à l'équilibre le potentiel pris par une électrode de platine poli peut s'écrire :

$$E = E^1_o + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

$$E = E^2_o + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2}$$

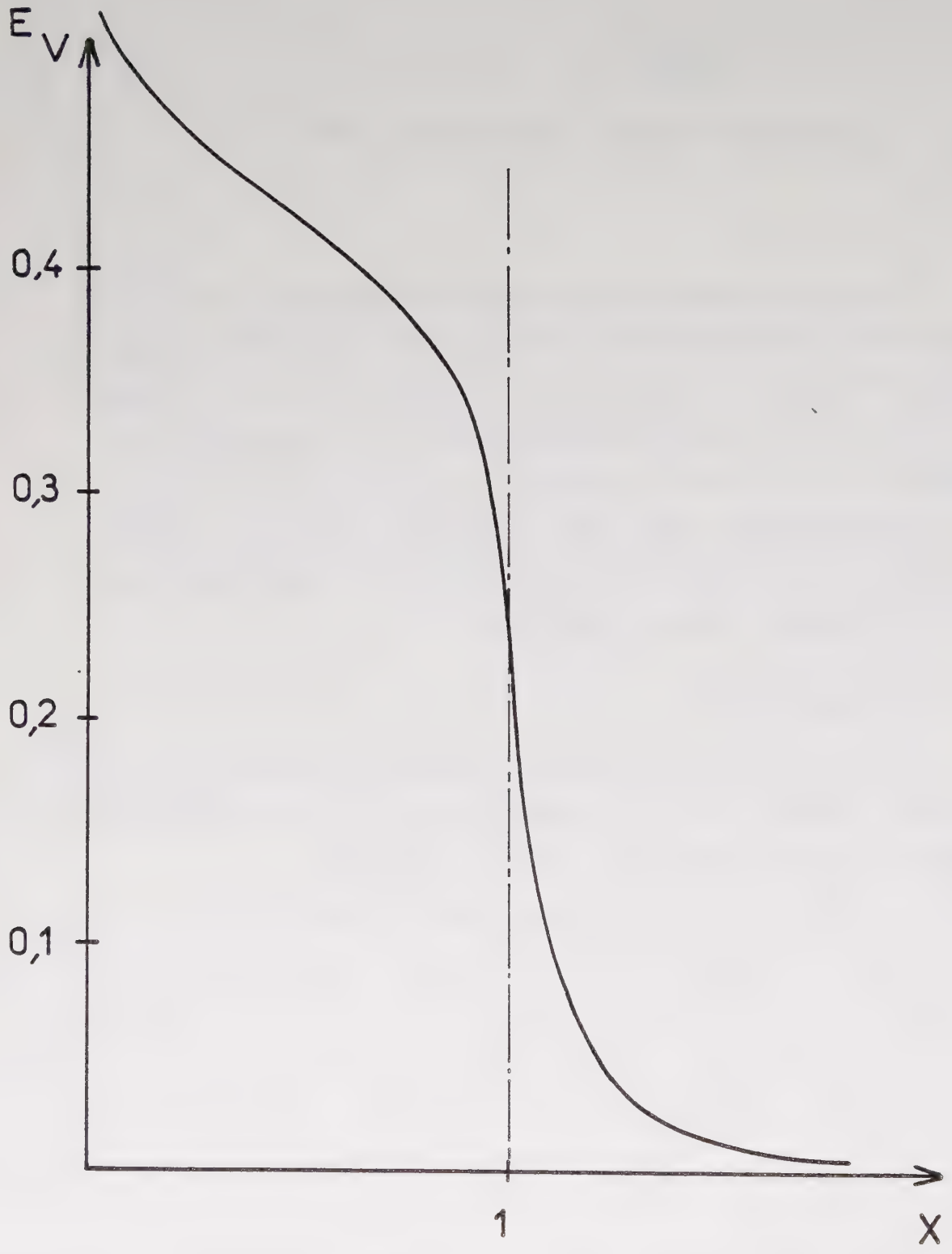


Fig. 27 : Titrage potentiométrique de l'iode par les ions iodure (électrode indicatrice de platine poli $[I_2]_o$ = 0,007 M)

De ces deux expressions on déduit facilement :

$$\log \beta_1 = \frac{E_o^2 - E_o^1}{0,090}$$

Les potentiels normaux des couples oxydoréducteurs I_3^-/I^- et I_2/I_3^- ont été déterminés précédemment

$$E^1_o = - 228 \text{ mV} \quad E^2_o = 432 \text{ mV}$$

on en déduit :

$$\log \beta_1 = 7,3 \pm 0,1$$

D'après les données du tableau IX où sont rassemblées quelques constantes de formation du complexe I_3^-, celui-ci apparaît comme très stable dans l'ODPN.

eau	ODPN	AN	CP	DMSO	DMF	TMS	AcOH
$2,9_{(60)}$	$7,3_{(55)}$	$7,4_{(58)}$	$7,8_{(59)}$	$5,9_{(61)}$	$7,8_{(62)}$	$7,5_{(63)}$	$5,3$ (*)

Tableau IX: $\log \beta_1$ pour le complexe I_3^- dans quelques solvants.
Eau, AN acétonitrile, CP carbonate de propylène, DMSO diméthylsulfoxyde, DMF diméthylformamide, TMS sulfolane, AcOH acide acétique.

- Application au titrage de l'iode par les ions iodure :

Le complexe I_3^- étant très stable dans l'ODPN, il est possible de titrer des solutions d'iode par les ions I^-, le titrage doit néanmoins être effectué rapidement pour minimiser la réaction de l'iode sur l'ODPN (figure 27).

Si l'on appelle x la fraction titrée et C_o la concentration initiale d'iode, le potentiel adopté par l'électrode de platine avant le point équivalent est donné par la relation :

$$E = E^2_o + \frac{0,06}{2} \log C_o \frac{(1 - x)^3}{x^2}$$

(*) D'après G. DURAND et B. TREMILLON Anal. Chim. Acta 49 (1970) 135.

La courbe $E = f\{\log \frac{(1-x)^3}{x^2}\}$ est bien une droite de pente 31 mV permettant de retrouver avec une bonne précision la valeur de E^2_o déjà déterminée.

Au-delà du point équivalent la solution contient un mélange de triiodure et d'iodure en excès, le potentiel est donné par la relation :

$$E = E^1_o + \frac{0,06}{2} \log C_o^2 (x-1)^3$$

La courbe $E = f\{\log(x-1)^3\}$ est une droite de pente 31 mV permettant également de vérifier la valeur de E^1_o.

Ces valeurs de potentiels obtenues confirment la grande stabilité du complexe I_3^- qui permet de stabiliser le degré (0) de l'iode dans l'ODPN.

IV-2- Complexes de l'ion argent avec les halogénures (43) :

Nous avons vu précédemment que l'électrode d'argent est indicatrice de la concentration d'ion Ag^+ dans l'ODPN. Cette électrode permet donc de suivre les titrages potentiométriquesdes halogénures par le cation Ag(I) et de déterminer la nature et les constantes de stabilité des complexes formés après analyse des courbes de titrage. Les mesures ont été réalisées en milieu Bu_4NClO_4 0,1 M ; nous avons titré des solutions 0,01 M d'halogénure de tétrabutylammonium par du nitrate d'argent 0,1 M (figure 28), tous ces électrolytes sont totalement dissociés dans l'ODPN. Le tableau X rassemble les valeurs des constantes que nous avons pu déterminer.

Ions	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_{43}$	pK_p	pK_s
Chlorure	11,3	—	—	11	11,1
Bromure	12,2	—	—	11,8	12
Thiocyanate	8,8	11,3	—	9,3	9,0
Iodure	14,6	—	42	13,6	13,9

Tableau X : Constantes de stabilité des complexes de l'argent(I) avec les halogénures force ionique 0,1 M (incertitude ± 0,1 sur le log)

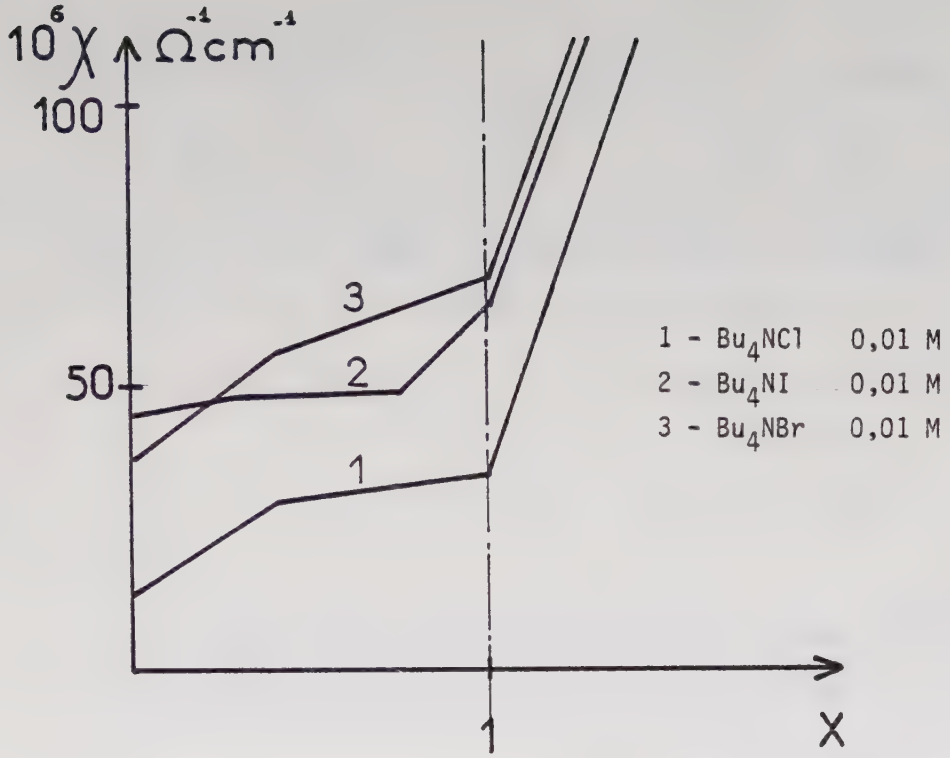


Fig. 28 : Titrage conductométrique des ions halogénure par le nitrate d'argent (milieu Bu_4NClO_4 0,1 M)

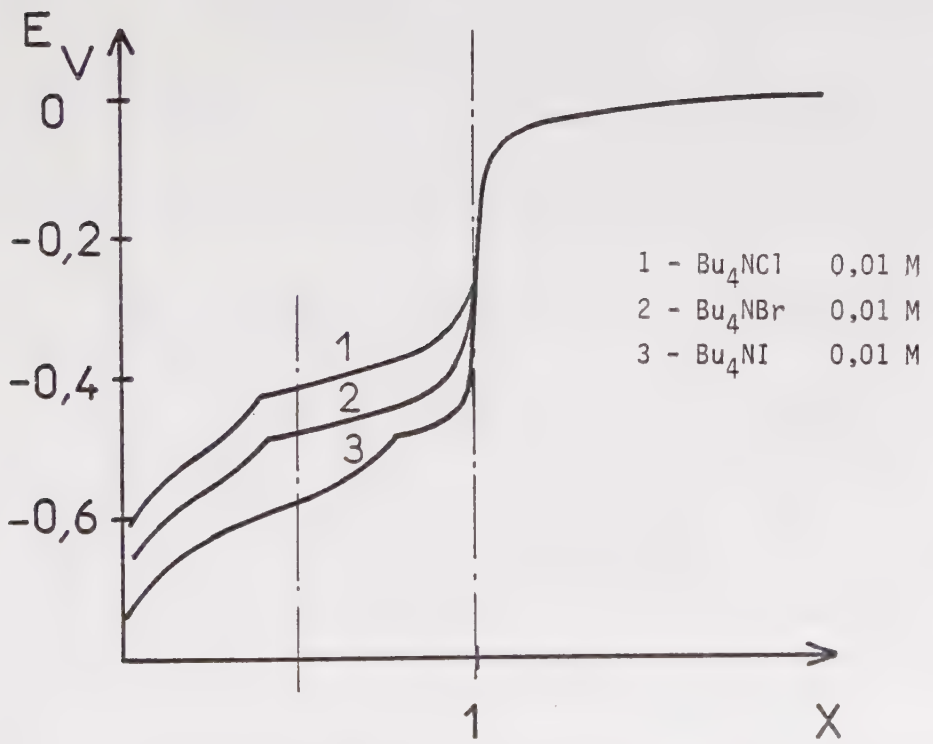


Fig. 29 : Titrage potentiométrique des ions halogénure par le nitrate d'argent (milieu Bu_4NClO_4 0,1 M)

IV-2-1- Complexes de l'ion Argent avec les chlorures et les bromures :

Les comportements des ions Cl^- et Br^- sont tout à fait semblables. La courbe intensité potentiel d'oxydation d'une électrode d'argent en présence de l'un ou l'autre de ces anions présente deux vagues de hauteurs égales et proportionnelles à la concentration en halogénure, ceci est compatible avec les équilibres :

$$Ag\downarrow + 2\,X^- \rightarrow AgX_2^- + e$$
$$AgX_2^- + Ag\downarrow \rightarrow 2\,AgX\downarrow + e$$

Il se formerait alors l'espèce soluble AgX_2^- puis le précipité AgX. Les courbes de titrages conductimétriques et potentiométriques de ces halogénures par le cation Ag^+ présentent bien deux points singuliers, l'un pour $x \simeq 0{,}45$ et l'autre pour $x = 1$ (figures 28-29). Dans ces conditions la réaction de début de titrage serait :

$$2\,X^- + Ag^+ \rightarrow AgX_2^- \qquad \beta_2 = \frac{[Ag\,X_2^-]}{[Ag^+]\,[X^-]^2}$$

Si x est la fraction titrée le potentiel pris par l'électrode d'argent pour $0 < x < 0{,}45$ a pour expression :

$$E = E_o - 0{,}06 \log \beta_2 + 0{,}06 \log \frac{C_o x}{C_o^2\,(1-2x)^2}$$

C_o étant la concentration initiale en halogénure.

La courbe $E = f\left\{\log \frac{x}{(1-x)^2}\right\}$ est une droite de pente 60 mV ce qui permet de confirmer l'existence du complexe soluble AgX_2^- en début de titrage. L'ordonnée à l'origine H de cette droite est donné par la relation :

$$H = E_o - 0{,}06 \log \beta_2 - 0{,}06 \log C_o$$

Elle permet de déterminer facilement $\log \beta_2$ (tableau X).

Lors de la poursuite du titrage on observe la précipitation de l'halogénure AgX selon l'équilibre :

$$AgX_2^- + Ag^+ \rightarrow 2\ AgX\downarrow \qquad K_p = [AgX_2^-][Ag^+]$$

pour $0,5 < x < 1$ le potentiel de l'électrode est donné par :

$$E = E_o + 0,06 \log \frac{K_p}{[AgX_2^-]} = E_o + 0,06 \log K_p - 0,06 \log C_o\ (1-x)$$

La courbe $E = f\ \{\log (1-x)\}$ est une droite de pente 60 mV et d'ordonnée à l'origine :

$$H = E_o + 0,06 \log K_p - 0,06 \log C_o$$

ce qui permet la détermination de K_p (tableau X).

Connaissant K_p, il est facile de calculer K_s par l'intermédiaire de la relation :

$$K_s = \left(\frac{K_p}{\beta_2}\right)^{1/2}$$

IV-2-2- Complexes de l'ion argent avec l'ion thiocyanate :

Pour les milieux les plus riches en thiocyanate, il semble que l'on ait la formation du complexe $Ag(SCN)_3^{2-}$ selon la réaction :

$$Ag^+ + 3\ SCN^- \rightarrow Ag(SCN)_3^{2-} \qquad \beta_3 = \frac{[Ag(SCN)_3^{2-}]}{[Ag^+][SCN^-]^3}$$

pour $0 < x < 0,12$, le potentiel s'exprime par la relation :

$$E = E_o - 0,06 \log \beta_3 + 0,06 \log \frac{C_o(x)}{C_o^{\,3}\ (1-3x)^3}$$

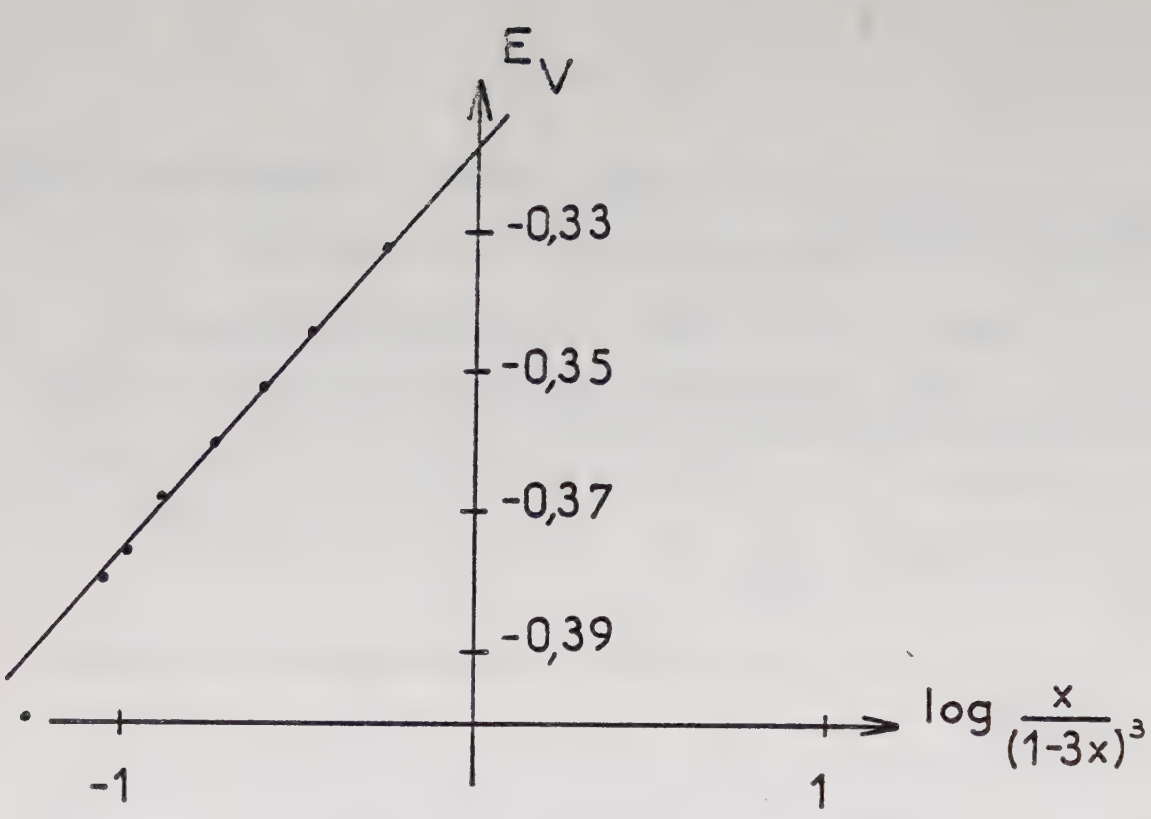


Fig. 30 : Transformée logarithmique de la première partie de la courbe de titrage du thiocyanate par le cation Ag^+. ($x < 0,15$)

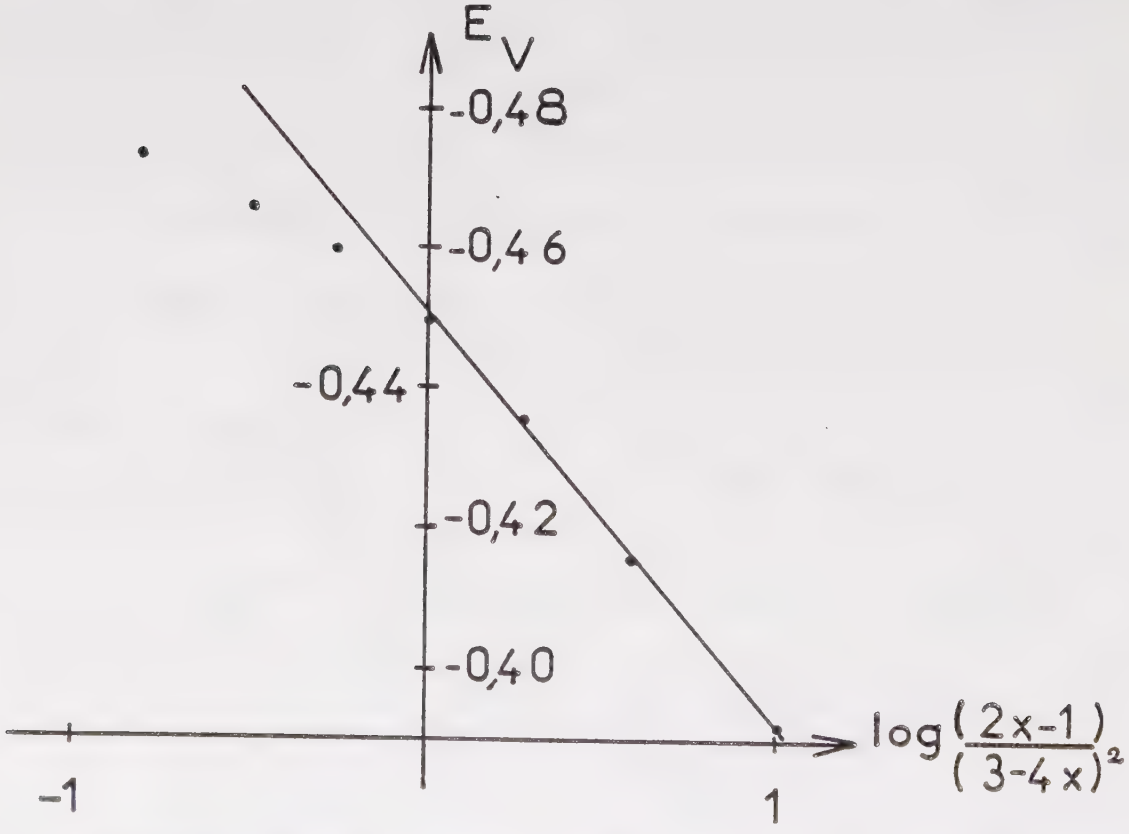


Fig. 31 : Transformée logarithmique de la deuxième partie de la courbe de titrage des iodures par le cation Ag+. ($0,55 < x < 0,7$)

La courbe $E = f\{\log \frac{x}{(1-3x)^3}\}$ est bien une droite de pente voisine de 57 mV dont l'ordonnée à l'origine permet de déterminer log β_3 (figure 30).

Pour des valeurs de x supérieures à 0,12 les points s'écartent de la droite précédemment obtenue, il se superpose un second équilibre correspondant à la formation du complexe $Ag(SCN)_2^-$:

$$2\ Ag(SCN)_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow 3\ Ag(SCN)_2^-$$

$$K_2 = \frac{[Ag(SCN)_2^-]^{-3}}{[Ag^+][Ag(SCN)_3^{2-}]^2}$$

Pour déterminer la constante de formation β_2 du complexe $Ag(SCN)_2^-$ nous avons repris la méthode décrite par J. COURTOT COUPEZ lors de la détermination de la constante de ce même complexe dans le carbonate de propylène (64) (cf annexe I).

Lors de la poursuite du titrage pour x > 0,4 le thiocyanate d'argent précipite selon la réaction :

$$AgX_2^- + Ag^+ \rightarrow 2\ AgX\downarrow \qquad K_p = [AgX_2^-][Ag^+]$$

Un calcul identique à celui effectué dans le cas des chlorures et bromures permet de déterminer le produit de solubilité K_s.

IV-2-3- Complexes de l'ion argent avec l'ion iodure :

Dans de nombreux solvants organiques (64-65) l'iodure a un comportement différent des autres halogénures; il forme des complexes polynucléaires en particulier $Ag_3I_4^-$. Ce résultat est confirmé dans l'ODPN où les courbes de titrages potentiométriques et conductimétriques présentent un point singulier pour x = 0,75. L'existence d'une autre espèce soluble AgI_2^- est mise en évidence par l'analyse mathématique du début de la courbe de

titrage ($0 < x < 0,3$). Le complexe $Ag_3I_4^-$ se forme à partir de AgI_2^- suivant la réaction :

$$2\ AgI_2^- + Ag^+ \rightarrow Ag_3I_4^-$$

Cet équilibre a pour constante :

$$K_{43} = \frac{[Ag_3I_4^-]}{[AgI_2^-]^2\ [Ag^+]}$$

pour $0,5 < x < 0,75$, le potentiel de l'électrode d'argent est donné par la relation :

$$E = E_o - 0,06 \log K_{43} - 0,06 \log \frac{C_o}{2} + 0,06 \log \frac{(2x - 1)}{(3 - 4x)^2}$$

La courbe $E = f\{\log \frac{(2x-1)}{(3-4x)^2}\}$ est une droite de pente 60 mV dont l'ordonnée à l'origine permet la détermination de K_{43} (fig. 31).

A partir de K_{43} on peut calculer β_{43}, constante de formation du complexe $Ag_3I_4^-$ connaissant β_{21} :

$$\beta_{43} = K_{43} \times \beta_{21}^2 = 10^{42}$$

Pour $x > 0,75$ l'iodure d'argent précipite selon la réaction :

$$Ag_3I_4^- + Ag^+ \rightarrow 4\ AgI\downarrow$$

La constante de précipitation K_p s'écrit :

$$K_p = [Ag_3I_4^-]\ [Ag^+]$$

Le potentiel de l'électrode s'exprime par la relation :

$$E = E_o + 0,06 \log K_p - 0,06 \log C_o\ (1-x)$$

La courbe E = f {log (1-x)} est bien une droite de pente 60 mV. Connaissant K_p il est facile de déterminer K_s produit de solubilité de AgI :

$$K_s = \left| \frac{K_p}{\beta_{43}} \right|^{1/4}$$

Dans le tableau XI nous avons reporté les produits de solubilité des halogénures dans d'autres solvants organiques:

Anions	Eau(66)	ODPN(43)	Acétonitrile(67)	C. de propylène (64)	Nitrométhane (68)
Cl^-	9,5	11,1	12,9	20	21,2
Br	12,1	12	12,9	20,5	21,7
SCN^-	11,7	9,1	10	16,4	18,9
I^-	15,8	13,9	14,2	21,8	22,5

Tableau XI: Produits de solubilité des halogénures d'argent dans différents solvants. ($pK_s = - \log K_s$)

Ces résultats montrent que les produits de solubilité dans l'ODPN sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans l'eau et l'acétonitrile, ils sont beaucoup plus grands que ceux relevés dans le carbonate de propylène. Seule la connaissance de la solvatation relative des ions permet d'expliquer ces différences.

IV-3- Complexes des ions du mercure avec les halogénures :

La présence d'un complexant des espèces Hg^{2+} ou Hg_2^{2+} permet de stabiliser l'un des degrés d'oxydation du mercure. Le plus souvent c'est l'ion Hg^{2+} qui est le plus fortement complexé, il s'en suit alors que le mercure (I) est totalement dismuté en milieu complexant, c'est le cas dans le DMSO comme l'indiquent les travaux de J. COURTOT-COUPEZ (50). Au cours de cette étude nous abordons le comportement du mercure en présence d'iodure, de bromure et de chlorure, par polarographie et titrages potentiométriques à courant nul.

IV-3-1- Complexe Hg(II) iodure :

L'oxydation polarographique du mercure en présence d'iodure s'effectue en deux étapes. La première vague étant trois fois plus haute que la seconde, cela est compatible avec le mécanisme d'oxydation suivant :

$$Hg\downarrow + 4\ I^- \rightarrow HgI_4^= + 2\ e$$

$$Hg\downarrow + 3\ Hg\ I_4^= \rightarrow 4\ Hg\ I_3^- + 2\ e$$

La hauteur de la 1ère vague s'écrit :

$$I_{D_1} = \frac{2}{4}\ d_I - \ [I^-]_s$$

La hauteur totale correspond à la réaction d'oxydation globale :

$$Hg\downarrow + 3\ I^- \rightarrow HgI_3^- + 2\ e$$

de hauteur :

$$I_T = \frac{2}{3}\ d_I - \ [I^-]_s$$

on a bien :

$$\frac{I_T}{I_{D_1}} = \frac{4}{3}$$

La hauteur des deux vagues observées est proportionnelle à la concentration d'iodure en solution; l'analyse mathématique des courbes intensité-potentiel montre que les systèmes sont partiellement irréversibles, il n'est donc pas possible d'étudier la stabilité des complexes en mesurant le déplacement des vagues en fonction de la concentration de complexant en excès.

Nous avons suivi par potentiométrie à courant nul à l'électrode à gouttes de mercure le titrage d'une solution 0,01 M d'iodure de tétrabutylammonium par les ions Hg^{2+}, la force ionique étant maintenue voisine de 0,1 M par Bu_4NClO_4.

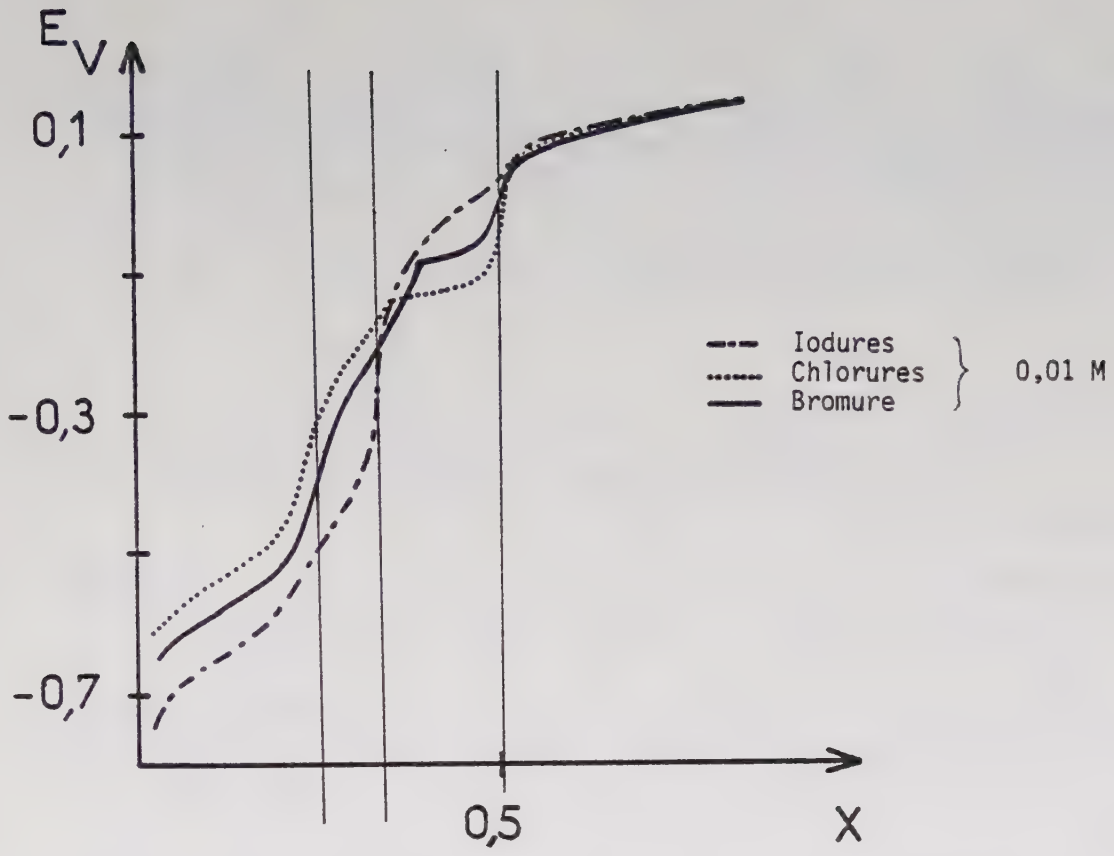


Fig. 32 : Titrage potentiométrique des ions halogénure par le perchlorate mercurique (milieu Bu_4NClO_4 0,1 M électrode indicatrice de mercure)

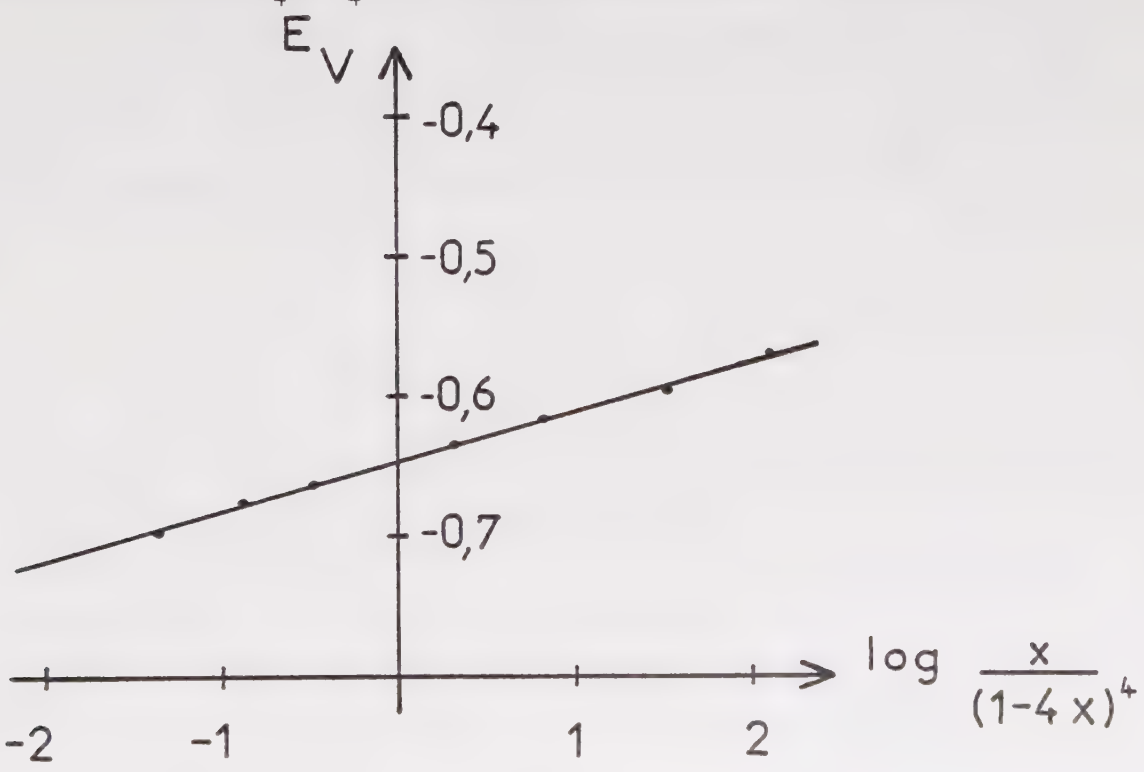


Fig. 33 : Transformée logarithmique de la première partie de la courbe de titrage de l'iodure par le cation Hg^{2+} ($x < 0,25$)

La courbe de titrage présente trois points équivalents dont les positions respectives correspondent à la formation des espèces HgI_4^{2-}, HgI_3^- et HgI_2 ou Hg_2I_2 (fig. 32).

En début de titrage la réaction de complexation est :

$$Hg^{2+} + 4\ I^- \rightleftarrows HgI_4^{2-} \qquad \beta_{41} = \frac{[HgI_4^{2-}]}{[Hg^{2+}]\ [I^-]^4}$$

le potentiel de l'électrode indicatrice peut s'écrire :

$$E = E_o - 0{,}03 \log \beta_{41} - 0{,}03 \log C_o^3 + 0{,}03 \log \frac{x}{(1-4x)^4}$$

En portant $E = f\left\{\log \frac{x}{(1-4x)^4}\right\}$ on obtient une droite de pente 31 mV dont l'ordonnée à l'origine H permet de déterminer β_{41} (figure 33).

$$H = E_o - 0{,}03 \log \beta_{41} - 0{,}03 \log C_o^3 = -0{,}645 \quad \text{soit} \quad \log \beta_{41} = 43{,}8 \pm 0{,}2$$

La seconde partie de la courbe de titrage qui présente un point équivalent pour x = 0,33 correspond à la réaction :

$$3\ HgI_4^{2-} + Hg^{2+} \rightarrow 4\ HgI_3^- \qquad K = \frac{[Hg\ I_3^-]^4}{[HgI_4^{2-}]\,[Hg^{2+}]}$$

Le potentiel de l'électrode de mercure peut s'écrire :

$$E = E_o - 0{,}03 \log K - 0{,}03 \log C_o + 0{,}03 \log \frac{(1-3x)^3}{(4x-1)^4}$$

La courbe $E = f\left\{\log \frac{(1-3x)^3}{(4x-1)^4}\right\}$ est bien une droite de pente voisine de 30 mV (28 mV) dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer K.

La constante de formation du complexe HgI_3^- est donnée par la relation :

$$\beta_{31} = \frac{[HgI_3^-]}{[Hg^{2+}]\ [I^-]^3} = \sqrt[4]{\beta_{41}^{\ 3}\ K} \quad \text{soit} \quad \log \beta_{31} = 39{,}3 \pm 0{,}2$$

Au cours de la poursuite du titrage, il se forme un composé insoluble jaune vert et on observe un point singulier pour x ≃ 0,5 simultanément le mercure situé au fond de la cellule s'oxyde. L'ensemble de ces observations permet de conclure que le milieu n'est plus assez complexant pour stabiliser le mercure(II),il se forme de l'iodure mercureux selon l'équilibre :

$$2\ Hg\ I_3^- + Hg^{2+} + 3\ Hg \rightarrow 3\ Hg_2I_2\downarrow$$

Dans ces conditions il est difficile d'exploiter la courbe de titrage pour déterminer la constante de formation du précipité HgI_2.

Remarque : La courbe de titrage d'une solution d'iodure présente trois points singuliers tandis que la vague d'oxydation du mercure en présence d'iodure ne laisse apparaître que deux vagues, on peut expliquer ce phénomène si l'on considère qu'au voisinage de la goutte de mercure l'halogénure est en excès du fait de la faible quantité de mercure (II) produite, on observerait alors uniquement la formation des complexes supérieurs HgI_4^{2-} et HgI_3^-. Des résultats semblables ont été observés dans le DMF (69).

IV-3-2- Complexes Hg(II) bromure et Hg(II) chlorure :

Le comportement du mercure (II) en présence de bromure ou de chlorure est identique. L'oxydation polarographique du mercure en présence de ces halogénures s'effectue en deux étapes, les deux vagues observées étant égales, on peut proposer le mécanisme :

$$Hg\downarrow + 4\ X^- \rightarrow HgX_4^{2-} + 2\ e$$
$$HgX_4^{2-} + Hg\downarrow \rightarrow 2\ HgX_2 + 2\ e$$

Les hauteurs des deux vagues sont proportionnelles à la concentration en halogénure et leur position montre que l'oxydation du mercure en présence d'iodure est plus facile qu'en présence de bromure, elle-même plus facile qu'en présence de chlorure.

L'analyse mathématique des vagues montre que les systèmes sont irréversibles. Comme dans le cas de l'iodure la courbe de titrage de ces halogénures

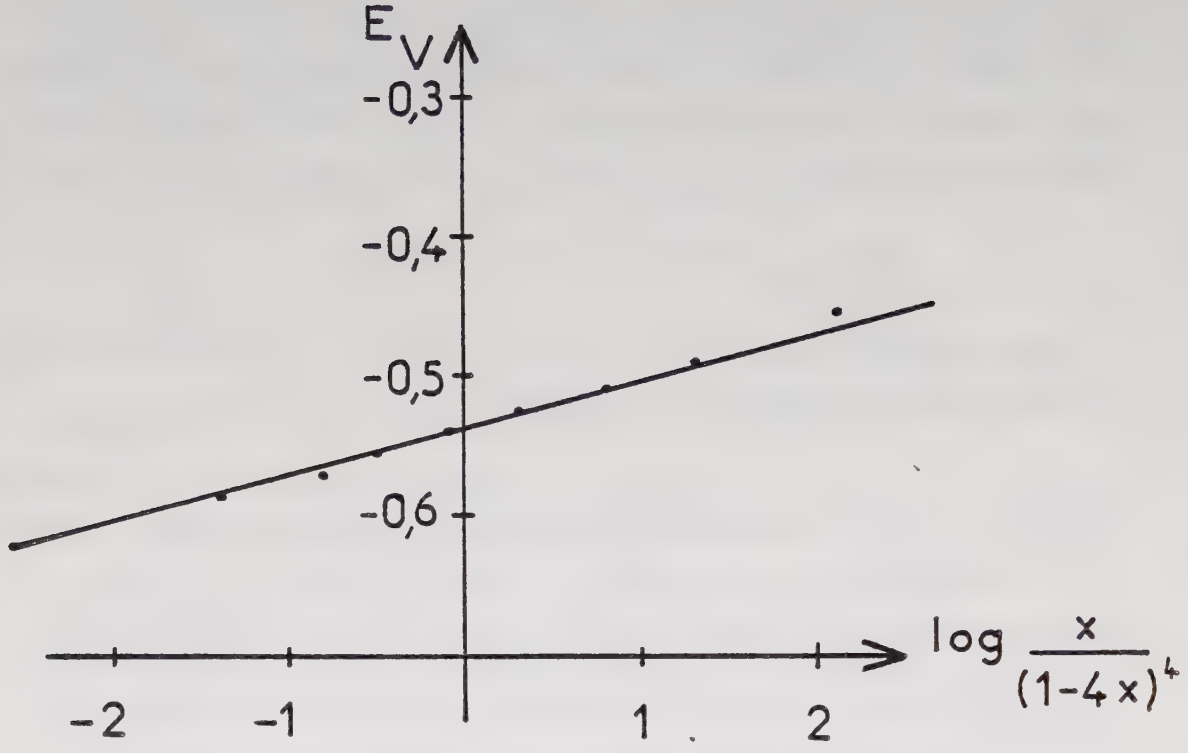


Fig. 34 : Transformée logarithmique de la première partie de la courbe de titrage des chlorures par le cation Hg^{2+} ($x < 0,25$)

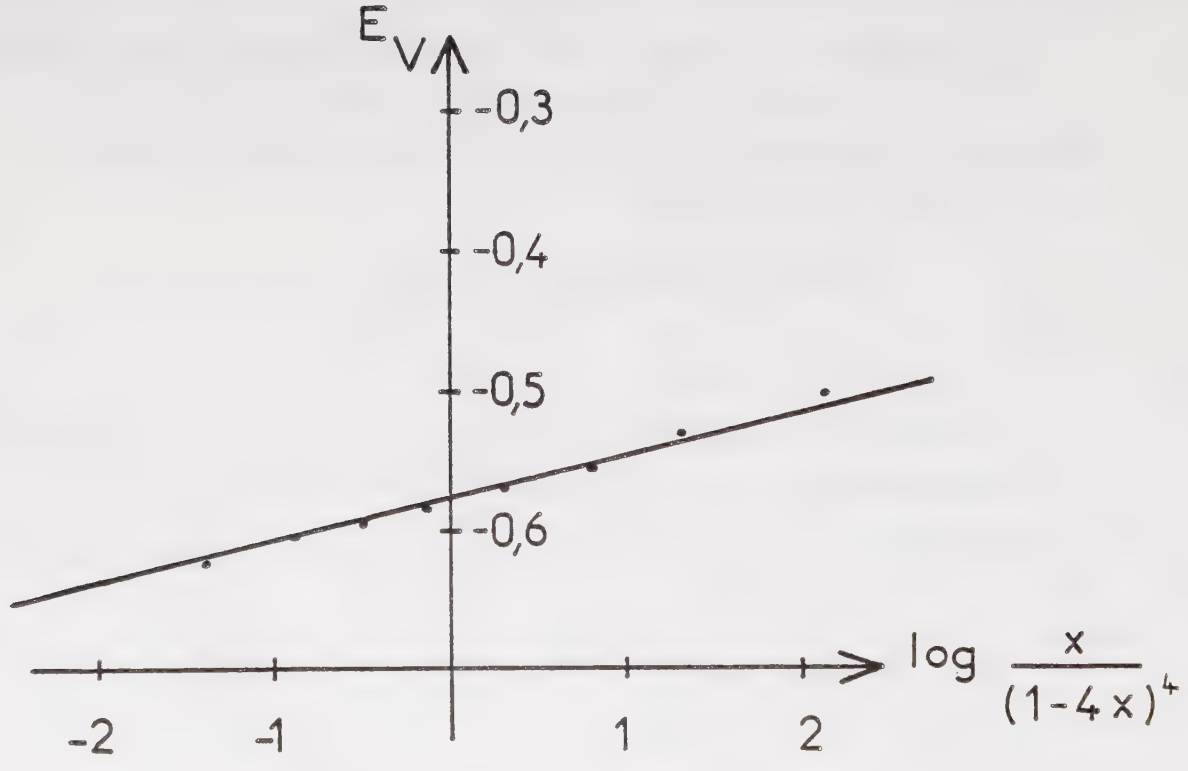


Fig. 35 : Transformée logarithmique de la première partie de la courbe de titrage des bromures par le cation Hg^{2+} ($x < 0,25$)

présente trois points singuliers pour x = 0,25; x = 0,33 et x = 0,5 .
L'analyse de la courbe de titrage pour $x \leqslant 0,25$ montre qu'il y a effectivement la formation du complexe HgX_4^{2-} (figures 34-35), le graphe de la courbe $E = f\{\log \frac{x}{(1-4x)^4}\}$ est bien une droite de pente voisine de 31 mV dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer β_{41} :

$$\log \beta_{41}^{HgCl_4^{2-}} = 40,2 \pm 0,2 \qquad \log \beta_{41}^{HgBr_4^{2-}} = 41,6 \pm 0,2$$

Lors de la poursuite du titrage on observe la formation de HgX_3^- confirmé par l'existence d'un point équivalent pour x = 0,33 beaucoup moins net que dans le cas de HgI_3^-, un calcul identique permet de déterminer les constantes :

$$\log \beta_{31}^{HgCl_3^-} = 35,5 \pm 0,2 \qquad \log \beta_{31}^{HgBr_3^-} = 37 \pm 0,2$$

La troisième partie de la courbe de titrage montre la formation d'une espèce insoluble pour x = 0,5, les chlorures et bromures mercuriques étant solubles il ne peut s'agir que de la formation de chlorure ou de bromure mercureux insolubles selon l'équilibre :

$$3\,Hg\downarrow + {}_2HgX_3^- + Hg^{2+} \rightarrow 3Hg_2X_2\downarrow$$

On observe simultanément l'oxydation du mercure au fond de la cellule de mesure.

Remarque : L'existence de la formation des espèces $Hg_2Cl_2\downarrow$ et $Hg_2Br_2\downarrow$ a été confirmée par le titrage de solution de chlorure et de bromure mercurique par du chlorure ou du bromure de tétrabutylammonium (figures 36-37). Au début du titrage, on observe une oxydation des gouttes de mercure avec apparition d'un précipité blanchâtre correspondant à l'équilibre :

$$Hg\downarrow + HgX_2 \rightarrow Hg_2X_2\downarrow$$

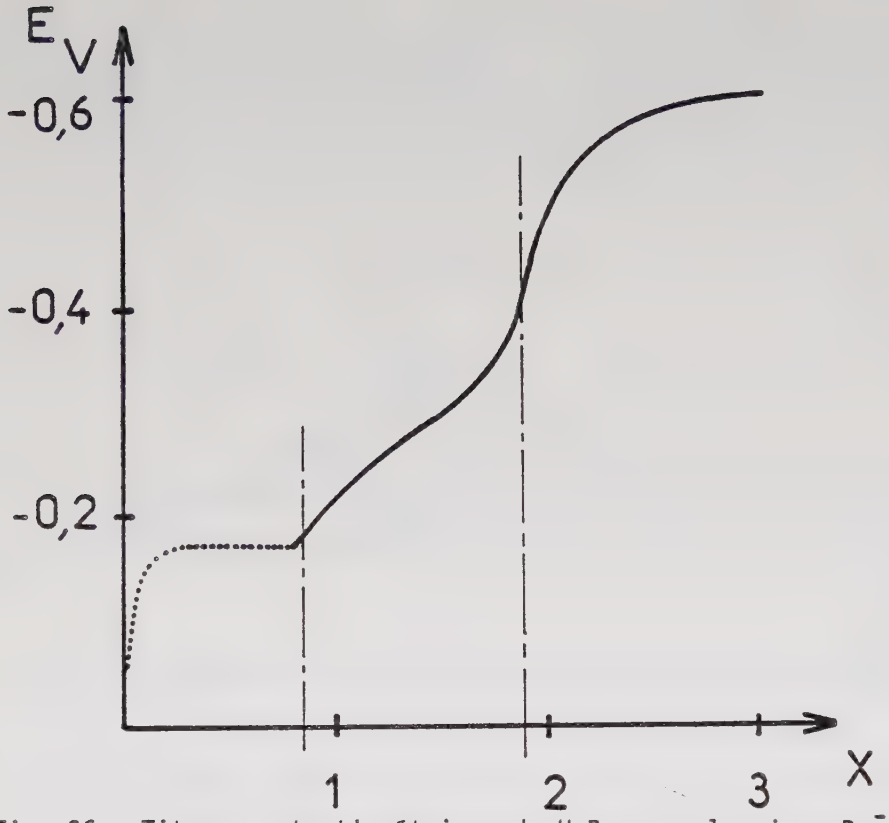


Fig. 36 : Titrage potentiométrique de $HgBr_2$ par les ions Br^- (milieu Bu_4NClO_4 0,1 M Electrode indicatrice de mercure)

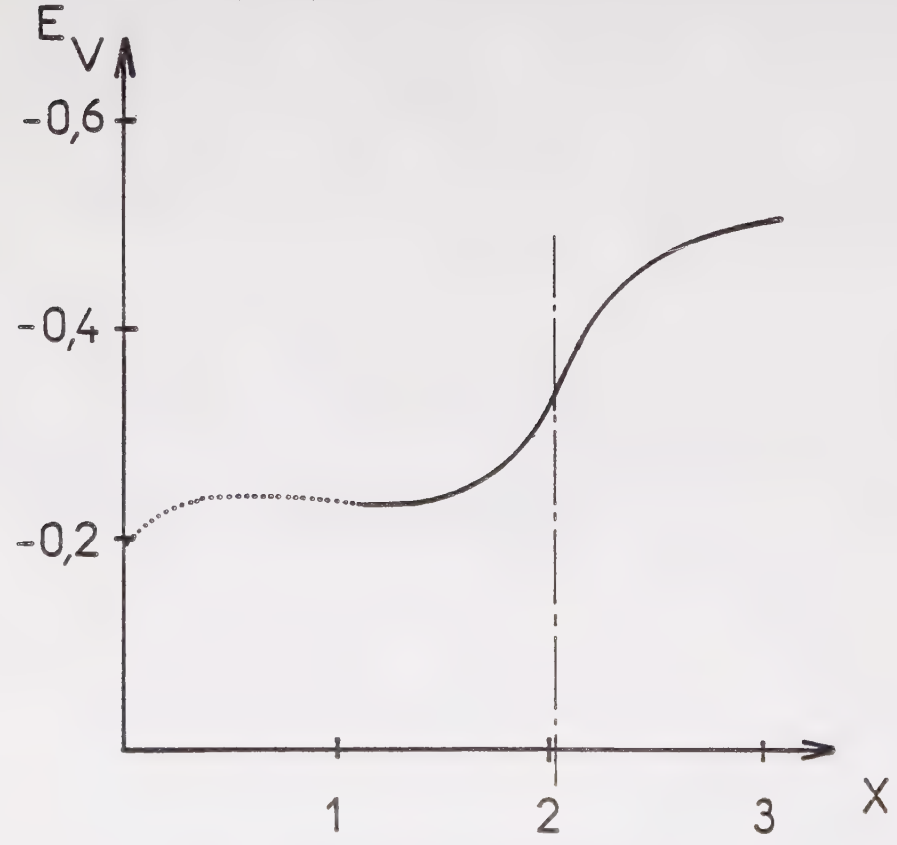


Fig. 37 : Titrage potentiométrique de $HgCl_2$ par les ions Cl^- (milieu Bu_4NClO_4 0,1 M Electrode indicatrice de mercure)

Si l'on continue l'ajout d'halogénure, l'oxydation des gouttes cesse et l'on observe deux points équivalents correspondant à la formation de HgX_3^- et HgX_4^{2-}. La première partie de la courbe est inexploitable par suite de déformations dues à l'oxydation des gouttes, la dernière partie permet de retrouver la valeur de la constante d'équilibre entre HgX_3^- et HgX_4^{2-} déjà déterminée.

L'ensemble de ces résultats montre qu'en milieu fortement complexant, le mercure s'oxyde en Hg(II) avec formation des complexes $Hg\ X_4^=$, HgX_3^-. Il n'en est pas de même en milieu faiblement complexant où l'on doit envisager la formation des complexes du mercure (I) en même temps que ceux du mercure (II), il s'en suit des phénomènes difficiles à analyser. Il est d'ailleurs probable que l'on ait même en milieu fortement complexant la formation de complexes mercureux, cela pourrait expliquer les écarts entre les pentes théoriques et les pentes expérimentales observées par suite de la réaction chimique parasite des espèces mercuriques sur le mercure métallique de l'électrode.*

Nous avons résumé dans le tableau suivant les différentes constantes des complexes que nous avons pu calculer, ces valeurs montrent que les espèces formées sont très stables dans l'ODPN.

Tableau XII : Constante de stabilité des complexes Hg(II) halogénures

halogénures	$Hg\ X_4^{2-}$ $\log \beta_{41}$	$Hg\ X_3^-$ $\log \beta_{31}$	Equilibre $Hg\ X_4^{2-} \rightleftarrows Hg\ X_3^- + X^-$ $\log K$
Iodure	43,8	39,3	4,6
Bromure	41,6	37	4,6
Chlorure	40,2	35,5	4,7

IV-4- Conclusion :

Cette étude nous a permis de déterminer les constantes de stabilité de quelques complexes dans l'ODPN, les résultats obtenus montrent que l'ODPN n'a pas un comportement très différent des autres solvants déjà étudiés

en particulier la stabilité du complexe triiodure dans ce milieu est très grande. La connaissance de ces constantes d'équilibre nous permettra de déterminer les coefficients d'activité de transfert de quelques ions (cf chapitre VI).

* Qualitativement : nous avons pu observer la redissolution de HgI_2 insoluble dans un excès d'iodure, il existe donc bien des complexes supérieurs $HgI_n^{(n-2)-}$. De même dans un excès de Hg^{2+} l'iodure mercurique se redissout selon l'équilibre:

$$HgI_2 + Hg^{2+} \rightarrow 2\ HgI^+$$

Sur une suggestion de J. COURTOT COUPEZ nous avons essayé d'utiliser une électrode de platine recouverte d'un film de mercure, malheureusement les résultats sont peu exploitables. Ce film de mercure est détruit au niveau de la formation du complexe HgX_2, ce qui semble confirmer une stabilisation du mercure (I) en milieu peu complexant. Par contre en milieu fortement complexant, la non destruction du film de mercure lors de l'ajout des ions mercuriques permet de penser que l'on forme bien les complexes du mercure (II).

CHAPITRE V

REACTIONS ACIDE-BASE DANS L'OXYDIPROPIONITRILE

Aucune étude des réactions acide-base n'ayant été entreprise dans l'ODPN, pour compléter notre travail concernant les propriétés chimiques dans ce milieu, nous avons déterminé les pK de quelques couples acide-base. Les résultats ont été obtenus à partir des courbes de titrage potentiométrique aux électrodes de verre et à hydrogène ; ils montrent que les phénomènes sont complexes et que l'on doit tenir compte de l'influence des équilibres d'homoconjugaison malgré la forte constante diélectrique du solvant, la formation de ces espèces conjuguées a bien été mise en évidence par conductométrie. L'ensemble de ce travail révèle un comportement de l'ODPN vis à vis des acides et des bases très voisins de l'acétonitrile.

V-1- Généralités :

Des travaux préliminaires nous ont montré que l'on peut titrer des bases très faibles dans l'eau comme les méta et paranitroaniline en utilisant l'ODPN comme solvant, celui-ci permet donc d'atteindre des milieux plus acides que l'eau et laisse supposer un caractère moins basique de la molécule d'ODPN. Ce résultat est confirmé par l'absence de basicité de l'ODPN titrable dans l'acide acétique anhydre.

Ces données sont compatibles avec les propriétés générales des nitriles qui sont considérés comme des solvants peu donneurs et relativement accepteurs d'électrons. Ainsi l'acétonitrile, solvant très étudié présente dans l'échelle de Gutmann (11) relative au caractère acido-basique des solvants selon Lewis, un nombre donneur DN = 14,1 et accepteur AN = 18,9. Le tableau récapitulatif XII montre bien le caractère accepteur d'électrons de ce type de solvant qui est dû à la présence des triples liaisons nitriles .

Solvant	AN	DN	$Z_{kcal/mole}$
Acétonitrile	18,9	14,1	71,3
Benzonitrile	15,5	11,9	65
Ether éthylique	3,9	19,2	
Dimethylsulfoxyde	19,3	29,8	71,1
HMPT	10,6	38,8	62,8
Carbonate de propylène	18,3	15,1	
Dimethylacétamide	13,6	27,8	66,9
Eau	54,8	18	94,6
Nitrométhane	20,5	2,7	71,2
ODPN	13,6	-	67

Tableau XIII : Nombres donneurs et accepteurs de quelques solvants usuels d'après GUTMANN (11)

L'étude chromatographique de l'ODPN a également mis en évidence le caractère fortement accepteur de ce solvant, G. CASTEIGNAU (8) au cours d'un travail portant sur la basicité des oxétannes montre que l'ODPN est plus accepteur que le thiodipropionitrile et que ce dernier est plus donneur que l'ODPN. Un travail récemment publié (70) concernant l'utilisation de l'ODPN, du thiodipropionitrile et d'autres dinitriles de même structure comme phase stationnaire de chromatographie en phase gazeuse invoque la formation de liaisons $n \rightarrow \pi$ entre le doublet de l'hétéroatone et le noyau benzénique pour expliquer la forte affinité de ces dipropionitriles avec les composés aromatiques.

Nous avons également mesuré en collaboration avec le laboratoire de Monsieur le Professeur YVERNAULT le paramètre Z selon E.M. KOSOWER (9). La détermination de ce paramètre qui représente d'après T.M. KRYGOWSKY l'acidité de Lewis du solvant est basée sur l'étude de la position de la bande d'absorption des complexes par transfert de charge du type d'alkylpyridinium. Il existe dans les solvants de forte constante diélectrique une relation linéaire entre l'énergie associée à la bande d'absorption et le caractère accepteur du solvant (9). Dans ces conditions avec une valeur de Z de 67 l'ODPN aurait une acidité de Lewis comparable à celle du diméthylacétamide dans

l'échelle de Gutmann (11). L'ensemble de ces résultats préliminaires conduit à attribuer un caractère amphotère à la molécule d'ODPN, cependant sa basicité moins importante que celle de l'eau permettra des applications en acidimétrie que nous décrirons plus en détail dans les paragraphes suivants.

V-2- Recherche d'un acide fort dans le solvant :

Le matériel que nous avons utilisé ne nous a jamais permis de descendre au dessous d'une teneur en eau de 0,01 M le milieu étudié n'est dons pas rigoureusement anhydre et correspond à un mélange de fraction molaire X = 0,998 en ODPN. La forme la plus acide ODPN H^+ ne pourra être obtenue en théorie qu'après neutralisation de l'eau résiduelle. Les mêmes difficultés sont observées dans les solvants peu basiques tel l'acétonitrile (71) ou le carbonate de propylène (28)

Considérons un acide fort dans ce mélange, sa solvolyse peut s'écrire symboliquement par :

$$HA + \begin{matrix} ODPN \\ H_2O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} ODPNH^+ \\ H_3O^+ \end{matrix} + A^-$$

Selon les proportions d'eau contenue dans l'ODPN on pourra avoir les espèces solvatées du proton H_3O^+; $ODPNH^+$ si le milieu est rigoureusement anhydre ou un mélange des deux formes s'il subsiste des traces d'eau dans le solvant.

Dans l'acétonitrile contenant 1 % d'eau (71) il a été montré que l'acide perchlorique commercial soit $H_3O^+,2H_2O$ est un acide fort. En utilisant le même réactif dans l'ODPN les résultats sont tout à fait identiques ; il est alors possible de définir l'origine de l'échelle d'acidité pour le milieu le plus anhydre que nous avons pu étudier. D'une façon rigoureuse elle correspond à :

$$[H_3O^+] + [ODPNH^+] = 1 \text{ M}$$

L'intervention de la forme $ODPNH^+$ pouvant ne pas être négligeable par effet de concentration sur l'équilibre :

$$H_3O^+ + ODPN \rightleftarrows ODPNH^+ + H_2O$$

V-2-1- Etude du fonctionnement de l'électrode à hydrogène :

a) - Oxydation de l'hydrogène :

L'hydrogène est oxydable à l'électrode de platine platiné dans l'ODPN,

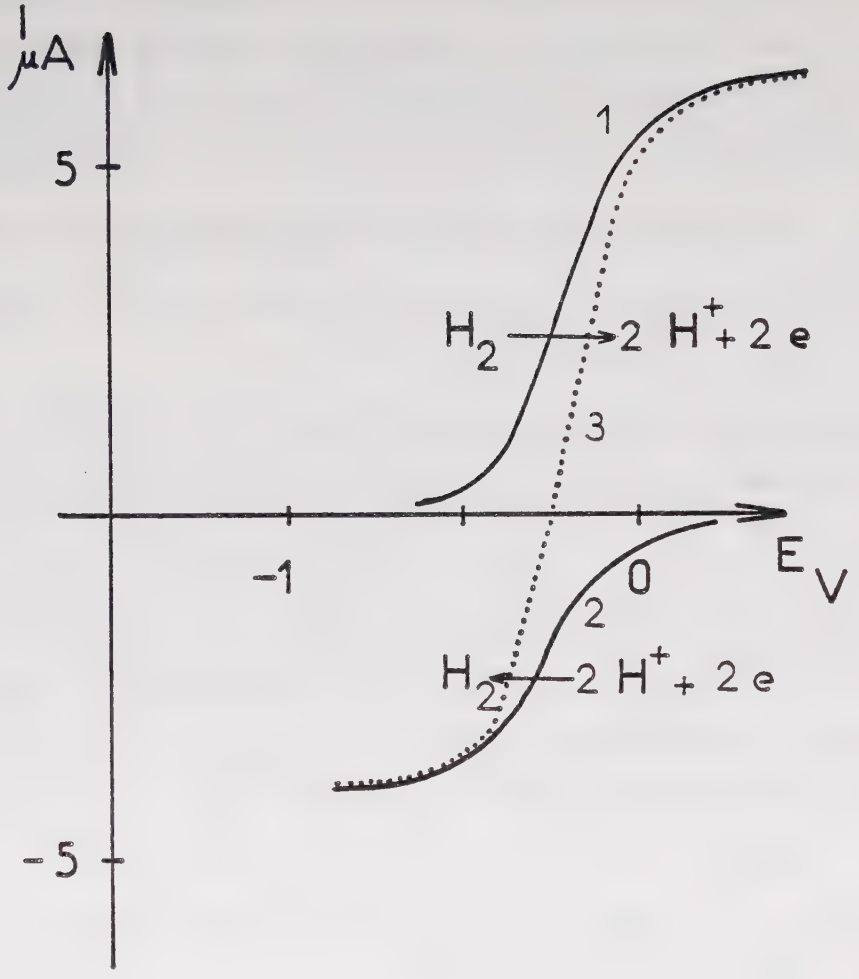


Fig. 38 : Courbe voltampérométrique du système H^+/H_2 dans l'ODPN à l'électrode tournante de platine platiné

1 - H_2 seule

2 - H^+ seul ($[H^+]$ = 0,003 M)

3 - H_2 + H^+

néanmoins le système est partiellement irréversible et les résultats obtenus sont peu reproductibles, ils dépendent en particulier de l'état de surface de l'électrode (figure 38).

b) - Réduction des protons :

Les protons de l'acide perchlorique sont réductibles à l'électrode de platine platiné, la vague est irréversible mais le palier de diffusion est bien proportionnel à la concentration d'acide introduite (figure 38).

c) - Etude du système H_2/H^+ :

En présence de protons et d'hydrogène saturant la solution, on observe la courbe 3 de la figure 38. Le potentiel d'équilibre est donné par la relation :

$$E = E_o + 0{,}06 \log [H_3O^+ + ODPNH^+] = E_o + 0{,}06 \log [H^+]_S \quad \text{à } pH_2 = 1 \text{ atm}$$

La loi de Nernst est bien vérifiée lorsque le solvant est suffisamment purifié ; il ne doit pas contenir en particulier d'impureté acido basique. Néanmoins les équilibres sont longs à s'établir ce qui nous a amenés à envisager l'utilisation de l'électrode de verre plus facile à mettre en œuvre.

Au cours de cette étude nous avons utilisé l'acide perchlorique commercial dissous dans l'ODPN dans une gamme de concentrations comprises entre 0,0005 M et 0,01 M. L'eau ajoutée correspond alors au maximum à 0,02 M. Afin de montrer son influence nous avons répété l'expérience avec l'acide perchlorique anhydre dans l'acide acétique ; les résultats obtenus sont identiques, il est alors probable que c'est l'eau résiduelle contenue dans le solvant qui ne permet pas d'atteindre des milieux plus acides. On peut alors définir le potentiel normal apparent du couple $H_2/H^+_{solvaté}$ dans le milieu étudié :

$$E_o = - 0{,}093 \text{ V} \pm 0{,}005 \text{ V} \quad \text{par rapport à la référence } Ag/Ag^+$$

V-2-2- Etude du fonctionnement de l'électrode de verre :

Dans de nombreux solvants organiques on a cherché à remplacer l'électrode à hydrogène peu commode par l'électrode de verre pour effectuer des mesures d'acidité. Certains auteurs ont utilisé des électrodes de verre dont le remplissage est effectué avec le solvant étudié pour améliorer la réponse, on peut citer les travaux effectués dans l'acide acétique (73), l'acétonitrile (74), le nitrométhane (75) etc... L'électrode de verre à remplissage aqueux a également été utilisée pour construire une échelle d'acidité dans le sulfolane, BENOIT remarque cependant que le temps de réponse de celle-ci est assez long surtout si le milieu est rigoureusement anhydre, la variation du potentiel d'une telle électrode est néanmoins nerstienne (76).

Pour notre part nous avons également étudié le fonctionnement de ce type d'électrode dans l'ODPN, si les précautions d'usage sont respectées, à savoir trempage de la partie active de l'électrode dans l'ODPN avant utilisation, la réponse de l'électrode est nerstienne en milieu acide perchlorique avec une pente de 61 mV ; la valeur de la pente en milieu acide fort est cependant très sensible à la pureté chimique du solvant utilisé, en particulier la présence d'impuretés acides ou basiques rend les résultats obtenus inexploitables. L'extrapolation de la droite $E = f\{\log[H^+]_S\}$ permet de déterminer l'origine de l'échelle d'acidité (figure 39).

L'équation de réponse de l'électrode de verre est donnée par :

$$E = 0{,}577 + 0{,}06 \log [H^+]_{solvaté}$$

Nous avons également observé un "vieillissement" de l'électrode au bout de quelques heures de fonctionnement se traduisant par un changement de couleur du liquide de remplissage (virage du rouge au jaune), simultanément la réponse de l'électrode dans l'ODPN est beaucoup plus lente mais celle-ci continue de fonctionner correctement dans l'eau.

V-3- Etude de la dissociation des acides HA :

Comme nous le verrons,l'ODPN est un solvant au pouvoir solvatant très limité vis à vis des anions, de plus la molécule étant peu basique la

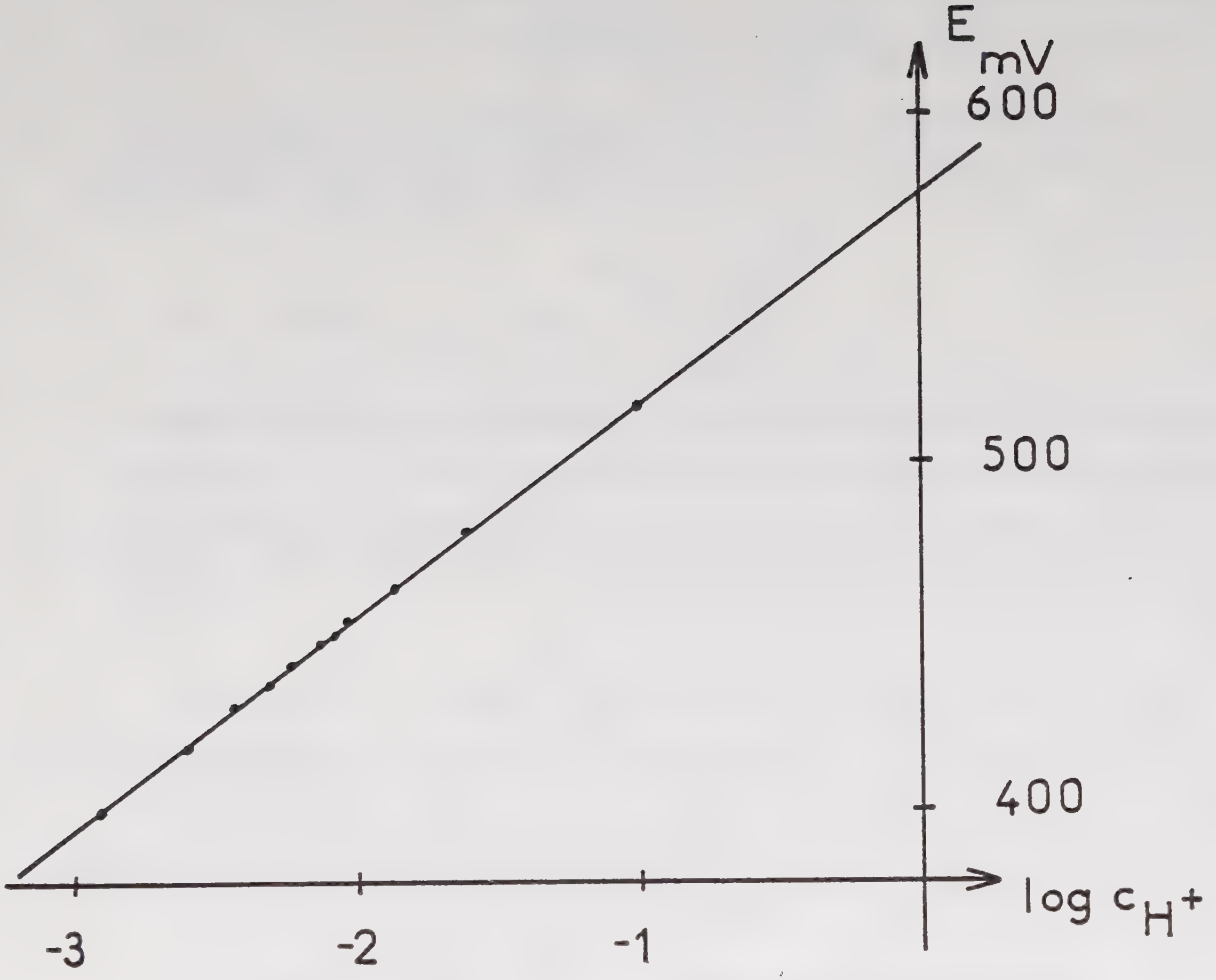


Fig. 39 : Rëponse de l'électrode de verre en milieu acide fort
(milieu Bu_4NClO_4 0,1 M)

solvatation du proton est également réduite, il s'en suit que les acides sont pratiquement tous faibles excepté l'acide perchlorique. Si l'on considère un acide HA en solution dans l'ODPN, on peut écrire l'équilibre de dissociation symboliquement par :

$$HA + \begin{matrix} ODPN \\ H_2O \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} ODPNH^+ \\ H_3O^+ \end{matrix} + A^-$$

de constante K_A° :

$$K_A^\circ = \frac{[ODPNH^+ + H_3O^+]\ [A^-]}{[HA]\ a_M}$$

En choisissant ce milieu pour état de référence on peut lui attribuer une activité a_M égale à 1, on peut alors écrire pour chaque acide une constante apparente K_{HA}.

$$K_{HA} = \frac{[H^+]_S\ [A^-]}{[HA]} \quad \text{avec } [H^+]_S = [ODPNH^+ + H_3O^+]$$

On peut alors noter que quel que soit le mélange $a_M = 1$ puisque chaque mélange est choisi comme état de référence.

L'ion A^- n'étant pas solvaté par le solvant il peut alors s'associer avec une ou plusieurs molécules d'acide selon :

$$A^- + HA \rightleftarrows HA_2^- \qquad K_{HA_2} = \frac{[HA_2^-]}{[A^-]\ [HA]}$$

C'est le phénomène de l'homoconjugaison dont on doit tenir compte pour expliquer les résultats obtenus. L'intervention de cet équilibre parasite conduit à penser qu'un acide HA ne se dissocie pas selon l'équilibre simple rencontré dans l'eau mais suivant la réaction :

$$2\ HA \rightleftarrows H_S^+ + HA_2^- \qquad K_{2(HA)} = \frac{[H^+]_S\ [HA_2^-]}{[HA]^2}$$

De tels équilibres ont été particulièrement bien étudiés par I.M. KOLTHOFF dans l'acétonitrile (77) qui présente de grandes analogies avec l'ODPN, c'est en effet un solvant peu basique et très peu solvatant pour les anions simples. J. COURTOT-COUPEZ a récemment publié des travaux portant sur l'acidité dans le carbonate de propylène (78) et montré qu'il faut tenir compte des phénomènes d'homoconjugaison, les résultats obtenus permettent de mieux comprendre le travail préliminaire de M. L'HER (28), I.M. KOLTHOFF (80) a confirmé les travaux de J. COURTOT-COUPEZ sur les équilibres acides bases dans le carbonate de propylène.

L'étude que nous présentons ici a été effectuée par potentiométrie à

l'électrode de verre et à l'électrode à hydrogène, l'analyse des courbes de titrage conductométrique permet de confirmer l'existence d'espèces homoconjuguées HA_2^- dans l'ODPN.

V-3-1- Etude potentiométrique :

L'allure des courbes de titrage potentiométrique (fig.40) d'un acide AH par une base, la butylamine, montre qu'elles sont très déformées par rapport à ce que l'on observe dans l'eau ; par ailleurs le traitement mathématique de la courbe de titrage obtenue en portant $E = f\{\log \frac{A^-}{AH}\}$ montre que la pente est très différente des 60 mV attendus qui correspondent à la dissociation simple de l'acide selon :

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad K_{HA} = \frac{[H^+]\ [A^-]}{[HA]}$$

Ce phénomène est observé pour la plupart des acides que nous avons étudiés et indique que le mode de dissociation de l'acide est plus complexe. Selon I.M.KOLTHOFF il est cependant possible d'exploiter la courbe potentiométrique de titrage en tenant compte de la formation des espèces homoconjuguées (77). Dans ce qui suit nous supposerons les sels BH^+A^- et $BH^+HA_2^-$ totalement dissociés.

Considérons un acide à la concentration initiale C_o que l'on neutralise progressivement par une base B, soit x la fraction titrée, on peut écrire :

$$[HA] + [HA_2^-] = C_o\ (1 - x)$$
$$[HA_2^-] + [A^-] = C_o\ x$$

Ceci est justifié par l'existence de l'équilibre d'homoconjugaison :

$$HA + A^- \rightleftarrows HA_2^- \qquad K_{HA_2} = \frac{[HA_2^-]}{[HA]\ [A^-]}$$

L'expression de la concentration en proton peut être obtenue à partir de l'équilibre de dissociation classique de l'acide :

$$[H^+] = K_{HA}\ \frac{[HA]}{[A^-]}$$

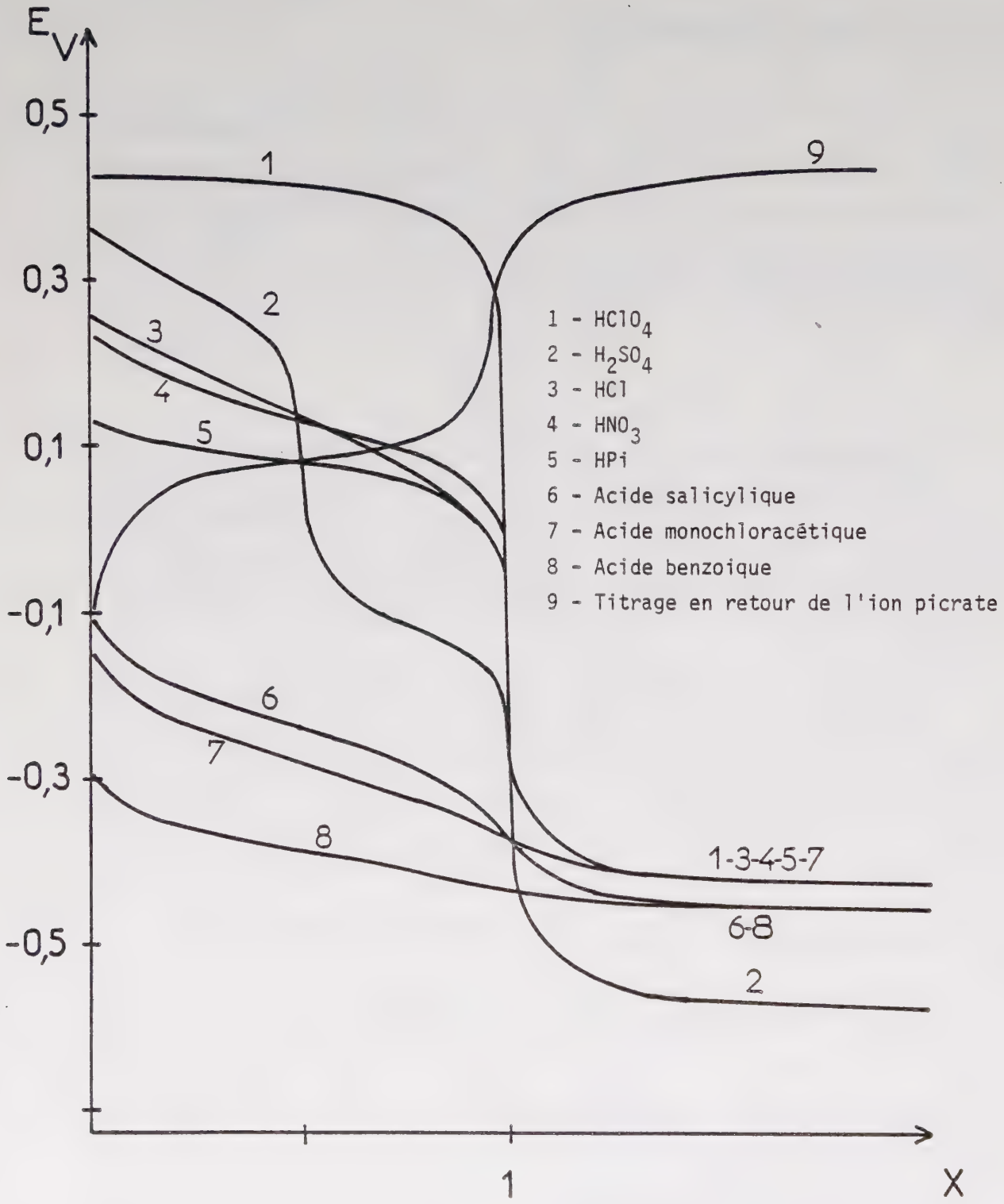


Fig. 40 : Titrage potentiométrique de différents acides de type HA par la butylamine (Electrode indicatrice de verre. Concentration HA = 0,004 M)

En combinant les quatre équations on aboutit à l'équation de KOLTHOFF (77) qui donne l'expression du pH en fonction des concentrations d'acide et de sel en solution :

$$C_o x [H^+]^2 - K_{HA}[H^+] \{ C_o + K_{HA_2^-} \; C_o^{\,2} \; (2x - 1)^2 \} + C_o \; (1-x) \; K^2_{HA} \; = \; 0$$

L'analyse de cette équation montre que lorsque $K_{HA_2^-} = 0$ son expression devient :

$$C_o x [H^+]^2 - K_{HA}[H^+] \; C_o + C_o \; (1 - x) \; K^2_{HA} \; = \; 0$$

La racine de cette équation est quel que soit x différent de 0 et 1 :

$$[H^+] \; = \; K_{HA} \; \frac{C_o \; (1-x)}{C_o \; x}$$

C'est l'expression du pH d'une solution tampon contenant seulement les espèces A^- et HA.

Si $K_{HA_2^-}$ est différent de zéro, l'équation de KOLTHOFF montre que l'allure de la courbe de titrage dépend de la valeur du produit $K_{HA_2^-} \; C_o$ Néanmoins lorsque x = 0,5 , c'est-à-dire à la demi neutralisation, l'équation devient :

$$\frac{C_o}{2} \; [H^+]^2 \; - \; K_{HA}[H^+] C_o + \frac{C_o}{2} \; K^2_{HA} \; = \; 0$$

La solution de cette équation est :

$$[H^+] \; = \; K_{HA}$$

Dans ces conditions le pH de demi neutralisation est une mesure de la valeur du pK_{HA} du couple A^-/HA, il est par conséquent possible de classer tous les acides étudiés. Cette propriété mathématique de l'équation de KOLTHOFF montre que toutes les courbes de titrage d'un acide HA à diverses concentrations par une base B admettent la valeur pH = pK_{HA} pour centre de symétrie. Si $K_{HA_2^-}$ est suffisamment grand la courbe de titrage pourra présenter deux

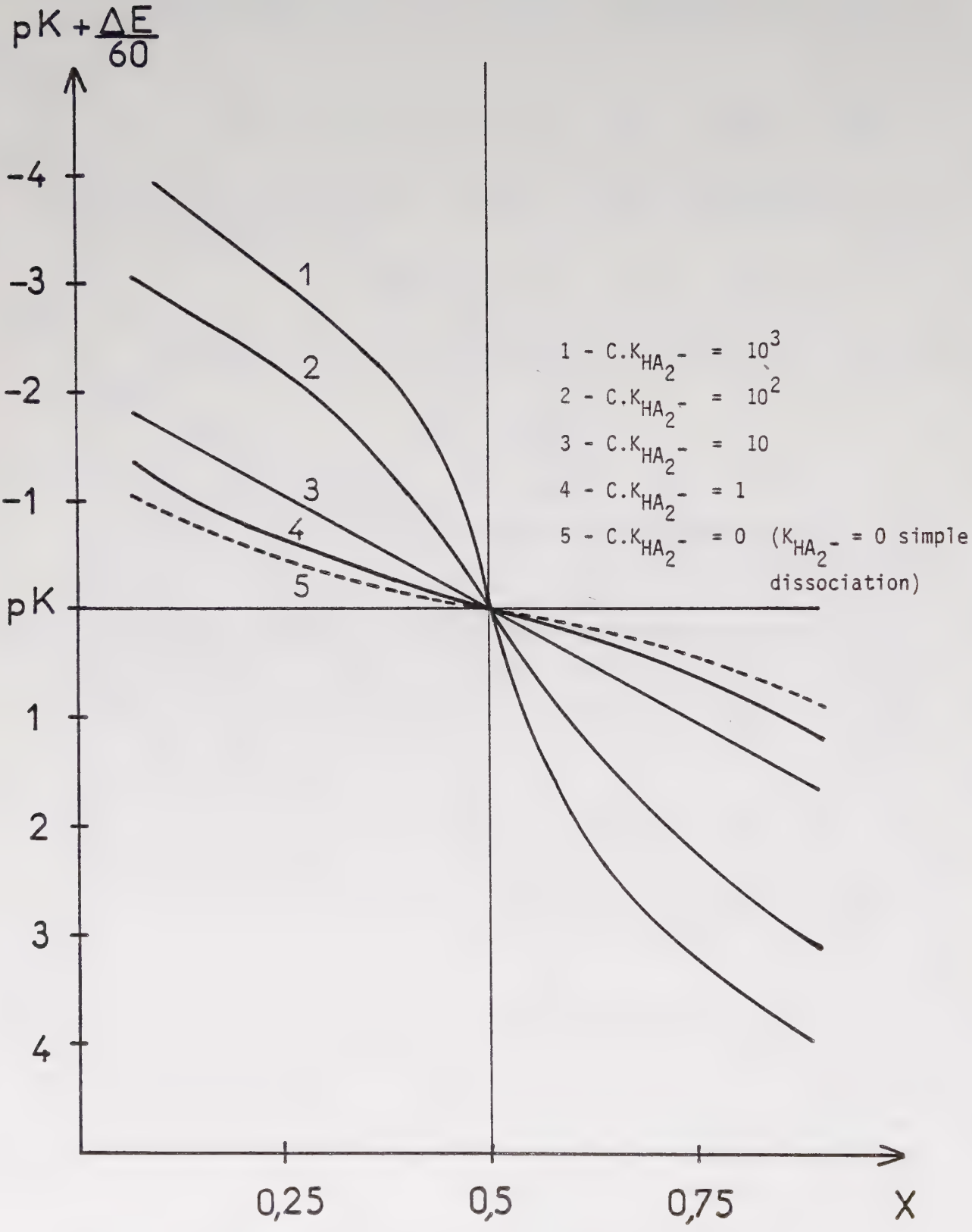


Fig. 41 : Allure théorique des courbes de titrage potentiométrique d'un acide HA selon la concentration d'acide et la constante $K_{HA_2^-}$. D'après I.M. KOLTHOFF (77)

Acides	$E_{1/2}$ verre	Pente $E = f \log \frac{[A^-]}{[HA]}$	pK_{ODPN} ± 0,1	pK_{H_2O} (81)	pK_{ACN} * (a)	(b)	$pK_{ODPN} - pK_{H_2O}$
Salicylique	- 244	82	13,7	3	12,2	16,7	10,7
Sulfurique I	+ 274	84	5,1	-4	4,6	7,2	9,1
Sulfurique II	- 116		11,5	1,9	15,8		9,6
Monochloracétique	- 290	90	14,5	2,9	13,5	18,8•	11,6
Trichloracétique	∿+ 30	Attaque du solvant	9,1	0,7			8,4
Nitrique	+ 128	71	7,5	-1,8		8,9	9,3
Chlorhydrique	+ 120	90	7,6	-3,7	6,2	8,9	11,3
Oxalique I	- 90	68	11,1	1,3		14,5•	9,8
Oxalique II	- 280		14,3	4,3			10
Picrique	+ 70	60	8,5	0,4	8,2	11,1	8,1
Benzoïque	- 404	85	16,4	4,2	16,1	20,7	12,2
Acétique			Intitrable	4,7	17,3	22,3	
Aminosalicylique	- 324	85	15,0				

Tableau XIV: Caractéristiques des courbes de titrage des différents acides étudiés (référence électrode Ag/Ag^+ $10^{-2}M$)

* pK_{ACN} (a) résultats calculés à partir des potentiels de 1/2 neutralisation d'après J. DESBARRES (71)

(b) résultats d'après I.M. KOLTHOFF (72-82).

• résultats d'après I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI J.Phys.Chem.79(1975)1177.

points équivalents correspondant aux réactions successives (fig.41) :

$$2\ HA + B \rightarrow HB^+ + HA_2^-$$
$$B + HB^+ + HA_2^- \rightarrow 2\ HB^+ + 2\ A^-$$

Si $K_{HA_2^-}$ est moyen on observe une simple déformation de la courbe de titrage par rapport à celle observée dans l'eau.

- Résultats expérimentaux :

La figure40 regroupe les courbes de titrage de différents acides AH par la butylamine, nous avons rassemblé dans le tableau XIVles potentiels de demi neutralisation des acides étudiés ainsi que leur pK dans l'ODPN, à titre de comparaison nous indiquons également les pK dans l'acétonitrile et dans l'eau.

Les résultats obtenus montrent un affaiblissement considérable de la force des acides lorsque l'on passe de l'eau à l'ODPN, de l'ordre d'une dizaine d'unités de pK.; les pK mesurés dans l'ODPN et l'acétonitrile sont du même ordre de grandeur. Tous les acides étudiés présentent à des degrés divers des équilibres d'homoconjugaison excepté l'acide picrique. Le comportement singulier de cet acide se retrouve dans d'autres solvants notamment dans l'acétonitrile (77) et le carbonate de propylène (80), ceci est attribué à la relative solvatation de l'anion picrate très volumineux et polarisable. Dans ces conditions, puisque le potentiel de l'électrode de verre varie de 60 mV lorsque $\log \frac{[Pi^-]}{[HPi]}$ varie d'une unité, le couple acide picrique, ion picrate peut servir à l'étalonnage de l'électrode de verre :

$$pH = 8{,}45 + \log \frac{[Pi^-]}{[HPi]}$$

où $[Pi^-]$ et $[HPi]$ sont respectivement les concentrations analytiques de sel et d'acide introduites.

V-3-2- Etude conductimétrique :

La conductimétrie est une méthode bien adaptée à l'étude des équilibres d'homoconjugaison, en effet on peut envisager que les espèces HA_2^- et A^- ont des conductivités équivalentes limites assez différentes ce qui doit permettre

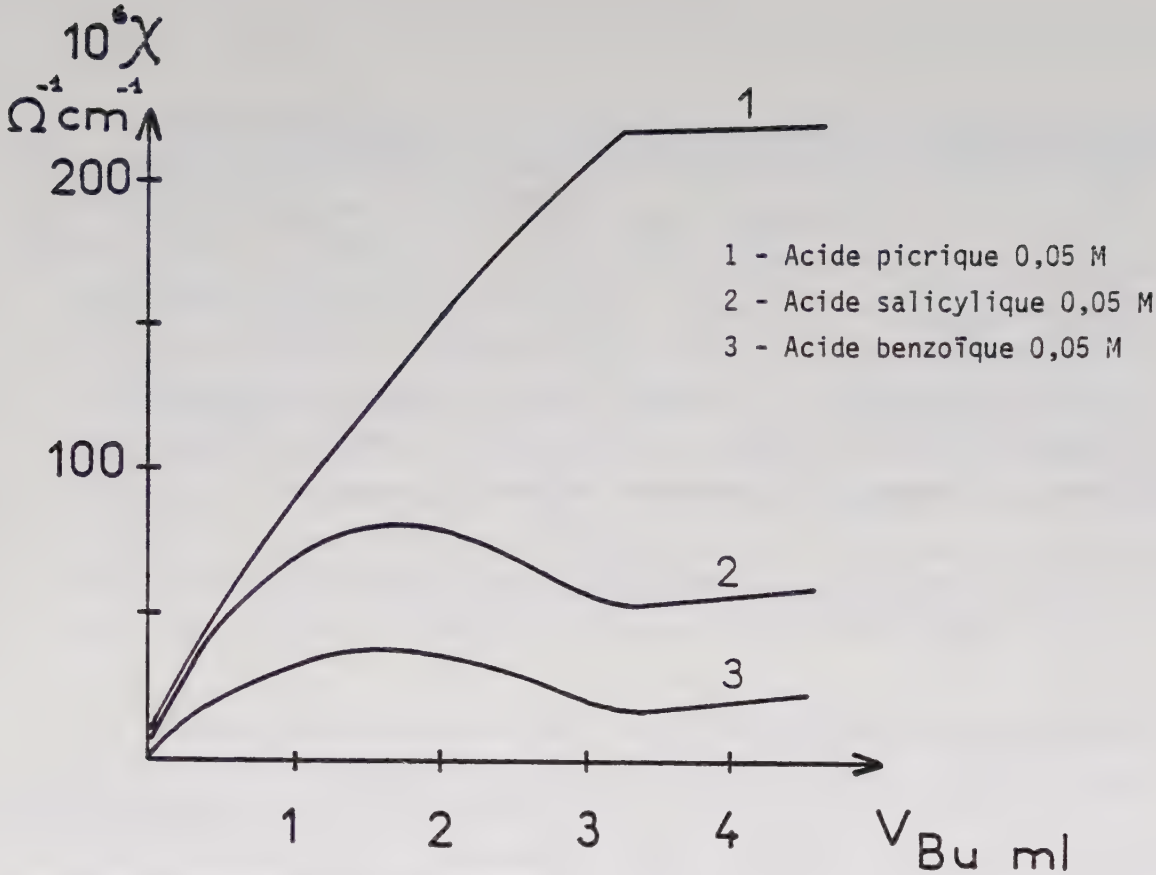


Fig. 42 : Titrage conductométrique de quelques acides HA par la butylamine.

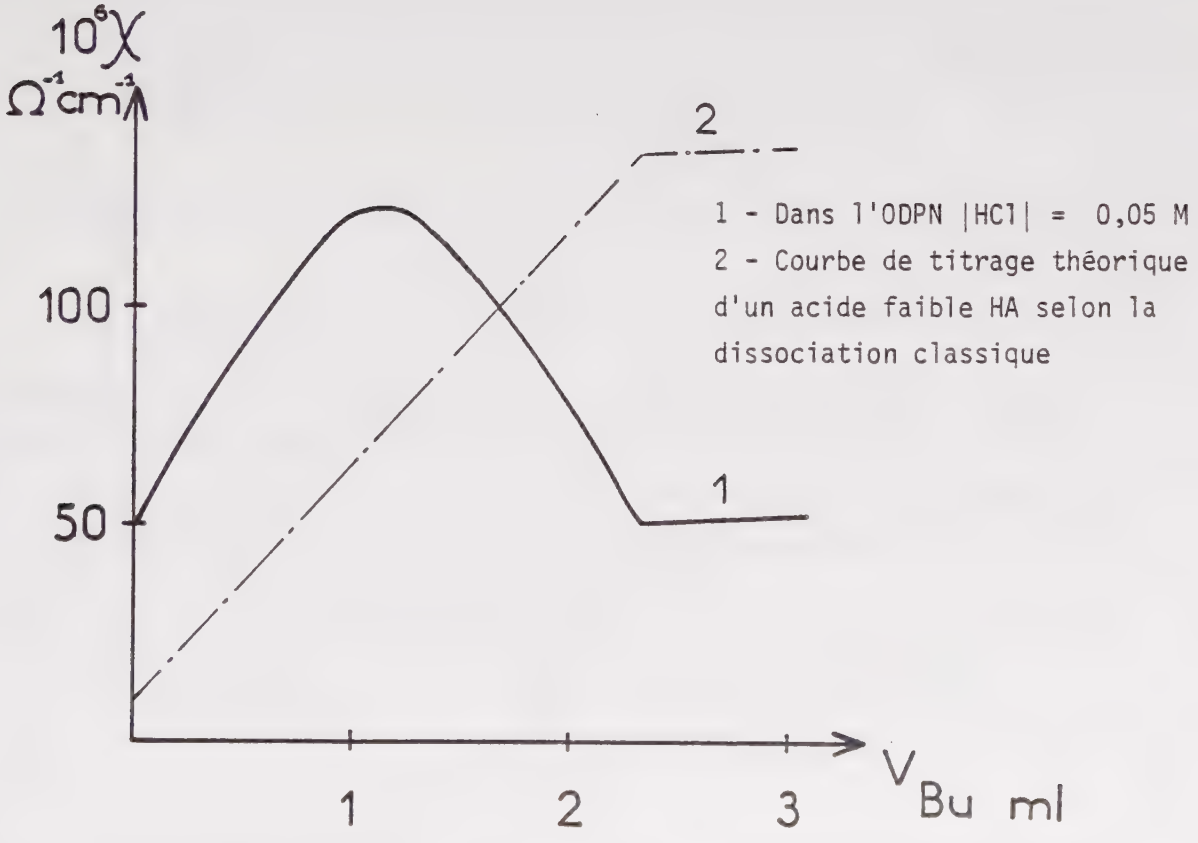


Fig. 43 : Titrage conductométrique de l'acide chlorhydrique par la butylamine dans l'ODPN.

de les mettre en évidence au cours du titrage. Au cours de leurs travaux dans l'acétonitrile I.M. KOLTHOFF et collaborateur (83) ont effectivement montré la formation des espèces HA_2^- dans l'acétonitrile. Ces mêmes auteurs ont pu calculer les constantes d'homoconjugaison et d'acidité par conductimétrie ; néanmoins dans ce dernier cas il est nécessaire de disposer d'un solvant particulièrement pur, les conductivités mesurées étant très sensibles à la présence d'impuretés acido basiques. Dans le carbonate de propylène J. COURTOT COUPEZ et M. L'HER (78) ont repris ces mêmes méthodes pour confirmer la présence d'espèces homoconjuguées.

Pour notre part, nous présentons les résultats obtenus au cours des titrages conductimétriques de quelques acides dans l'ODPN.

- Résultats expérimentaux :

Sur les figures 42-43 nous avons représenté le titrage conductimétrique de quelques acides faibles HA par une même base : la butylamine, on voit que toutes les courbes présentent deux points singuliers pour x voisin de 0,5 et 1, cela est compatible avec l'existence de l'espèce HA_2^- ; la première partie de la courbe de titrage correspond à l'équilibre :

$$2\ HA + B \rightleftarrows HB^+ + HA_2^-$$

la seconde à :

$$HB^+ + HA_2^- + B \rightleftarrows 2\ HB^+ + 2A^-$$

Dans le cas de l'acide chlorhydrique le maximum est particulièrement marqué et son amplitude dépend de la concentration d'acide comme l'a montré I.M. KOLTHOFF (84) ; ceci est notamment dû à la non totale dissociation du sel BH^+A^- aux fortes concentrations. Dans le cas de l'acide picrique la courbe de titrage ne présente aucun maximum et a même allure qu'en l'absence de phénomènes d'homoconjugaison ce qui est conforme aux résultats observés en potentiométrie où nous avons vu que la pente de la droite $E = f\{\log \frac{[Pi^-]}{[HPi]}\}$ est normale et voisine de 60 mV.

V-3-3- Détermination de quelques constantes d'homoconjugaison d'acide HA :

En reprenant l'équation générale de KOLTHOFF :

$$C_o\, x[H^+]^2 - K_{HA}[H^+]\{C_o + K_{HA_2^-}\, C_o^2\,(2x-1)^2\} + C_o(1-x)\,K^2_{HA} = 0$$

qui nous a permis de déterminer K_{HA} à partir du potentiel de demi neutralisation de l'acide, on peut calculer en différents points de la courbe de titrage la constante d'homoconjugaison $K_{HA_2^-}$ après avoir déterminé le pH en chaque point en utilisant la droite d'étalonnage de l'électrode indicatrice utilisée. Nous avons reporté les résultats obtenus dans le cas de différents acides dans le tableau XV.

A partir des constantes ainsi déterminées, il est possible de prévoir la répartition de toutes les espèces en solution compte tenu des divers équilibres :

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad K_{HA} = \frac{[H^+]\ [A^-]}{[HA]}$$

$$HA_2^- \rightleftarrows HA + A^- \qquad K_{HA_2^-} = \frac{[HA_2^-]}{[HA]\ [A^-]}$$

En considérant les sels totalement dissociés on peut écrire les bilans suivants :

$$\text{concentration en acide initiale} = C_o = [HA] + {}_2[HA_2^-] + [A^-]$$

$$[H^+] = [A^-] + [HA_2^-]$$

Il vient en remplaçant A^- et HA_2^- par leur expression en fonction de HA :

$$[H^+]^2 = K_{HA}\,[HA] + K_{HA_2^-}\, K_{HA}\, [HA]^2$$

$$C_o = [HA] + K_{HA}\ \frac{[HA]}{[H^+]} + \frac{2\,K_{HA}\ K_{HA_2^-}\,[HA]^2}{[H^+]}$$

TABLEAU XV : Calcul des constantes d'homoconjugaison $K_{HA_2^-}$ pour quelques acides HA

Acide chlorhydrique			
x	E mV	$[H^+]$ M/l	$K_{HA_2^-}$
0,1	222	$10^{-5,91}$	$10^{3,08}$
0,2	200	$10^{-6,28}$	$10^{3,24}$
0,3	176	$10^{-6,68}$	$10^{3,25}$
0,4	152	$10^{-7,08}$	$10^{3,28}$
0,5	128	$10^{-7,51}$	
0,6	106	$10^{-7,85}$	$10^{2,98}$
0,7	82	$10^{-8,25}$	$10^{3,09}$
0,8	60	$10^{-8,61}$	$10^{3,05}$
0,9	20	$10^{-9,28}$	$10^{3,29}$

$K_{HA} = 10^{-7,6}$; $pK_{HA_2^-} = -3,2 \pm 0,2$

Acide nitrique			
x	E mV	$[H^+]$ M/l	$K_{HA_2^-}$
0,1	188	$10^{-6,48}$	$10^{1,55}$
0,2	172	$10^{-6,75}$	$10^{2,20}$
0,3	156	$10^{-7,01}$	$10^{2,29}$
0,4	140	$10^{-7,28}$	$10^{2,90}$
0,5	128	$10^{-7,48}$	
0,6	114	$10^{-7,71}$	$10^{2,32}$
0,7	100	$10^{-7,95}$	$10^{2,29}$
0,8	80	$10^{-8,28}$	$10^{2,43}$
0,9	58	$10^{-8,65}$	$10^{2,33}$

$K_{HA} = 10^{-7,5}$; $pK_{HA_2^-} = -2,2 \pm 0,2$

Acide sulfurique (I)			
x	E mV	$[H^+]$ M/l	$K_{HA_2^-}$
0,1	336	$10^{-4,01}$	$10^{2,20}$
0,2	320	$10^{-4,28}$	$10^{2,64}$
0,3	304	$10^{-4,55}$	$10^{2,73}$
0,4	290	$10^{-4,78}$	$10^{2,93}$
0,5	274	$10^{-5,05}$	
0,6	260	$10^{-5,28}$	$10^{2,62}$
0,7	244	$10^{-5,55}$	$10^{2,73}$
0,8	224	$10^{-5,88}$	$10^{2,82}$
0,9	200	$10^{-6,28}$	$10^{2,77}$

$K_{HA} = 10^{-5,1}$; $pK_{HA_2^-} = -2,7 \pm 0,2$

Acide benzoique			
x	E mV	$[H^+]$ M/l	$K_{HA_2^-}$
0,1	-330	$10^{-15,11}$	$10^{1,70}$
0,2	-354	$10^{-15,51}$	$10^{1,75}$
0,3	-372	$10^{-15,81}$	$10^{1,78}$
0,4	-288	$10^{-16,08}$	$10^{1,83}$
0,5	-404	$10^{-16,35}$	
0,6	-416	$10^{-16,55}$	*
0,7	-429	$10^{-16,76}$	*
0,8	-440	$10^{-16,95}$	*
0,9			*

$K_{HA} = 10^{-16,4}$; $pK_{HA_2^-} = -1,7$

* Courbe de titrage trop déformée (acide trop faible)

Acide salicylique			
x	E mV	$[H^+]$ M/l	$K_{HA_2^-}$
0,1	-174	$10^{-12,51}$	$10^{2,33}$
0,2	-196	$10^{-12,88}$	$10^{2,44}$
0,3	-212	$10^{-13,15}$	$10^{2,55}$
0,4	-230	$10^{-13,45}$	$10^{2,32}$
0,5	-244	$10^{-13,68}$	
0,6	-260	$10^{-13,95}$	$10^{2,63}$
0,7	-276	$10^{-14,21}$	$10^{2,55}$
0,8	-294	$10^{-14,51}$	$10^{2,52}$
0,9	-324	$10^{-15,01}$	$10^{2,60}$

$K_{HA} = 10^{-13,7}$; $pK_{HA_2^-} = -2,5 \pm 0,2$

Si l'acide est suffisamment faible et la concentration initiale suffisamment forte, il est logique de supposer :

$$[HA] \simeq C_o$$

Dans ces conditions, l'expression de $[H^+]^2$ permet de déterminer aisément la concentration en protons libres, la concentration en ion A^- et en espèces conjuguées HA_2^- sont obtenues par les relations :

$$[A^-] = K_{HA} \cdot \frac{[HA]}{[H^+]}$$

$$[HA_2^-] = K_{HA^-} \cdot [HA] \times [A^-]$$

Sur les figures 44-45 nous avons reporté les variations des concentrations des différentes espèces en fonction de la concentration analytique initiale dans le cas des acides chlorhydrique et nitrique, l'intérêt de ces graphiques est de montrer de façon claire l'influence de la concentration sur le mode de dissociation de l'acide envisagé. Dans le cas de l'acide HCl la variation du pH s'effectue en 1/2 log C_o pour des concentrations d'acide inférieures à 10^{-4}M, c'est-à-dire pour les solutions les plus diluées, l'acide se dissocie ici comme dans l'eau selon l'équilibre simple :

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

Le pH est donné par la formule :

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_o$$

Au contraire pour des concentrations supérieures à 10^{-2}M la variation du pH s'effectue en log C_o, l'acide se dissocie alors principalement selon l'équilibre :

$$2\ HCl \rightleftarrows H^+ + HCl_2^-$$

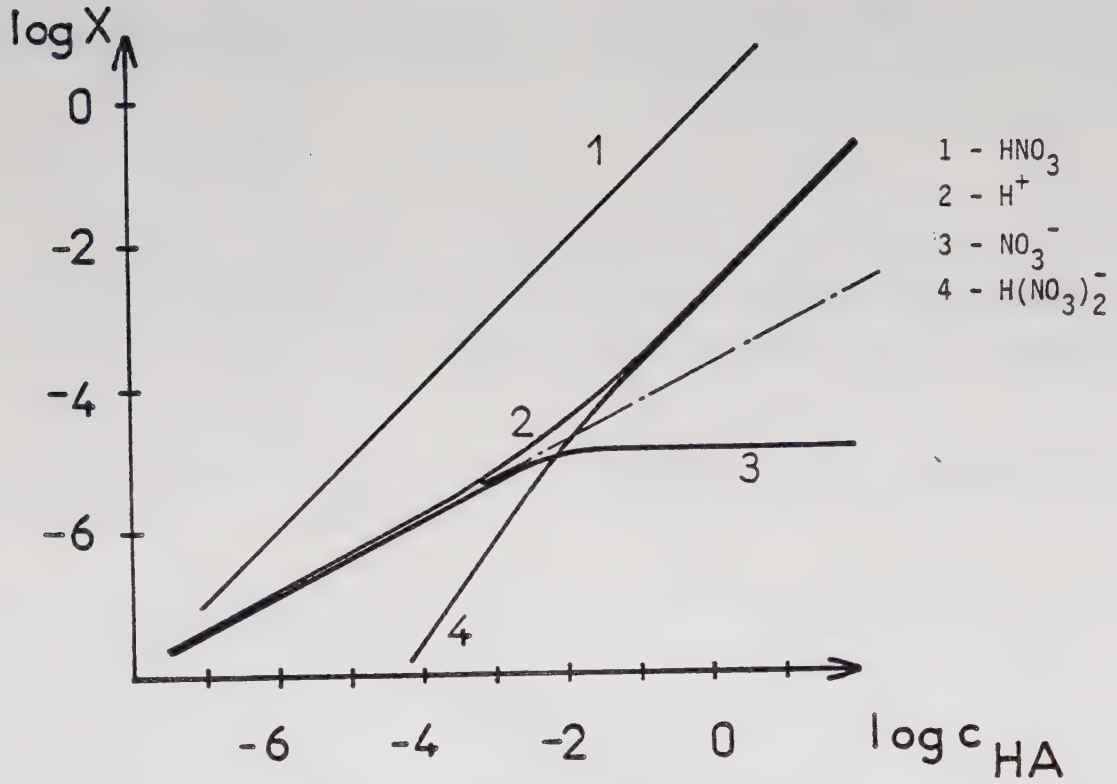


Fig. 44 : Concentration des différentes espèces X en fonction du log de la concentration d'acide nitrique.

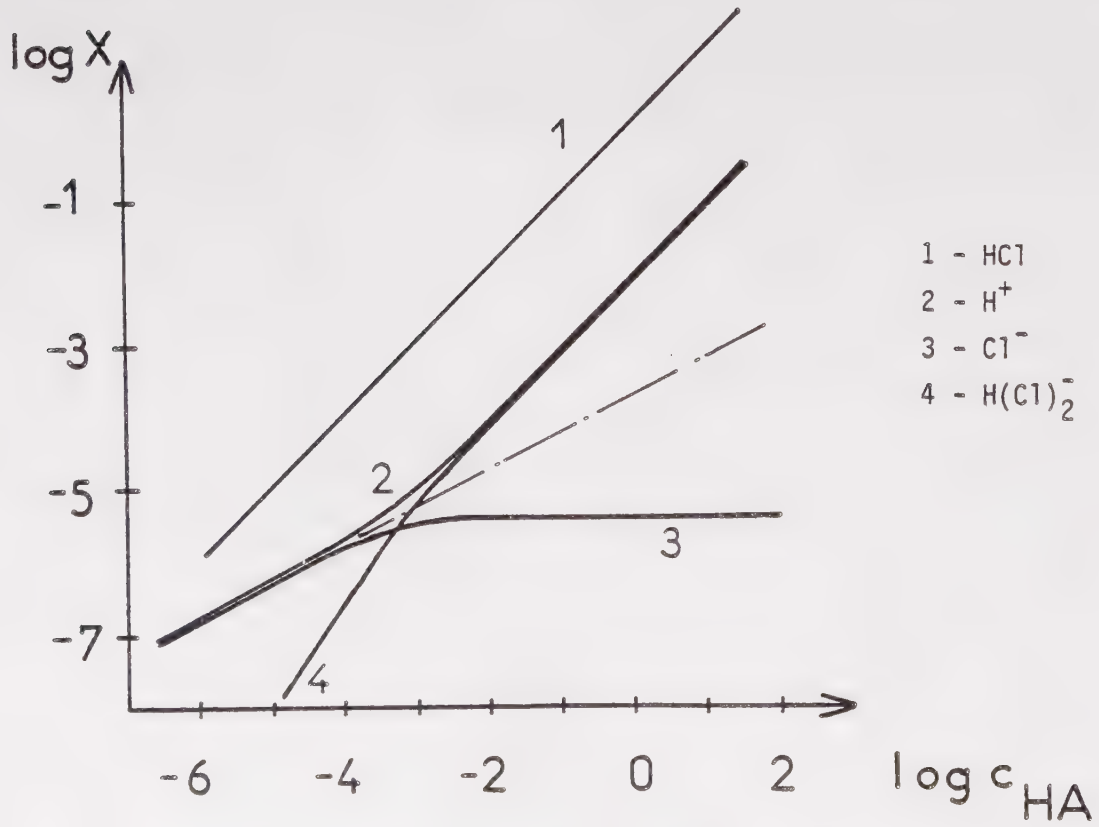


Fig. 45 : Concentration des différentes espèces X en fonction du log de la concentration d'acide chlorhydrique.

Le pH est donné par la formule :

$$pH = \frac{1}{2} pK_{2HA} - \log C_o$$

La figure 45 montre qu'il y a exaltation de l'acidité lorsque ce mode de dissociation prédomine. Lorsque la concentration d'acide évolue entre 10^{-2}M et 10^{-4}M, c'est-à-dire aux concentrations analytiques courantes, il y a superposition des deux équilibres. Les résultats sont tout à fait analogues dans le cas de l'acide nitrique et des autres acides étudiés.

Sur les figures 46-47 relatives à l'acide chlorhydrique nous avons également représenté le pourcentage des différentes espèces en fonction du logarithme de la concentration d'acide C_o et du pH. Cette dernière représentation est intéressante car elle matérialise l'évolution des concentrations au cours du titrage de l'acide, le calcul a été effectué pour deux concentrations, on y voit en particulier que le pourcentage d'espèce HA_2^- formée passe par un maximum pour pH = pK_{HA} et qu'il est d'autant plus important que la concentration initiale est grande ainsi que la constante $K_{HA_2^-}$. Dans le cas de l'acide chlorhydrique à la concentration 0,004 M le pourcentage d'espèce HCl_2^- formée à la demi équivalence n'excède pas 30 % alors que la formation quantitative correspond à 50 % de la concentration initiale d'acide.

Au cours de cette étude de la dissociation des acides HA dans l'ODPN, nous pensons avoir montré l'importance des phénomènes d'homoconjugaison dont il est nécessaire de tenir compte pour exploiter les courbes de titrages ; comme nous le confirmerons dans la suite de ce travail ceci est dû au peu d'affinité de l'ODPN pour les anions en général. Nous abordons maintenant l'étude de la dissociation des acides de type HB^+ dans l'ODPN.

V - 4 - <u>Etude des couples B/HB^+ dans l'ODPN</u> :

La molécule d'ODPN étant moins basique que l'eau, il doit être possible de protoner assez facilement des bases très faibles dans l'eau, cela revient à prévoir un affaiblissement des acides BH^+ ; l'échelle que nous présentons

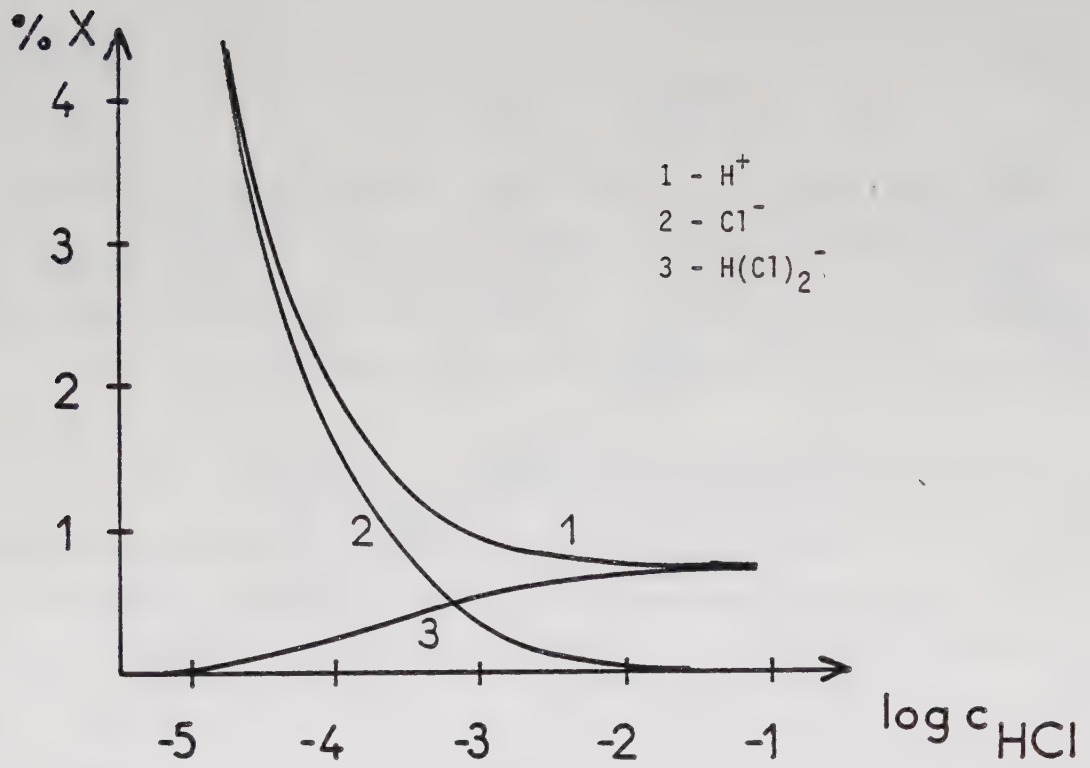


Fig. 46 : Pourcentage des espèces X dans des solutions d'acide chlorhydrique de diverses concentrations.

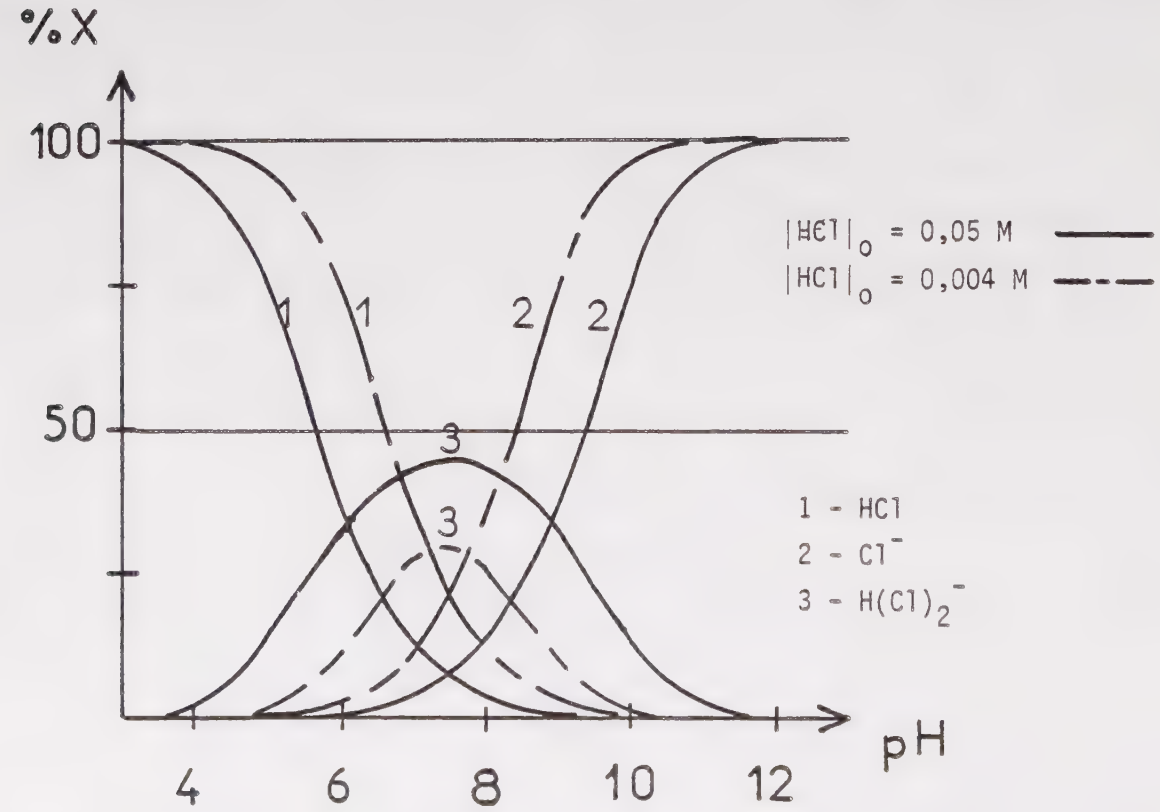


Fig. 47 : Répartition des différentes espèces au cours du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique en fonction du pH.

ici ne concerne que lesvaleurs de pK_{HB^+}donc la force des acides HB^+, elle ne permet pas de comparer la force des bases B dans l'ODPN et dans l'eau puisque le produit ionique de l'ODPN n'a pu être déterminé.et n'est probablement pas accessible.

V-4-1- Etude potentiométrique :

Contrairement à ce qui est observé avec les acides AH les courbes de titrage des bases B par l'acide perchlorique ne sont pas déformées avant le point équivalent (fig.48) leur traitement mathématique obtenu en portant $E = f \{\log \frac{[B]}{[HB^+]}\}$ montre que le potentiel varie linéairement avec une pente voisine de 61 mV aux électrodes de verre et à hydrogène, dans ces conditions la réaction de titrage doit être :

$$B + H^+ \rightleftarrows HB^+$$

et les phénomènes d'homoconjugaison du type :

$$HB^+ + B \rightarrow B_2H^+$$

sont négligeables. Ces résultats sont observés avec la plupart des bases titrées;néanmoins, dans le cas de l'urée et du HMPT on observe une déformation avant le point équivalent qui conduirait à penser à l'existence de l'espèce BH_2^+.

Pour la plupart des bases l'extrapolation de la courbe $E = f \{\log \frac{[B]}{[HB^+]}\}$ (fig 49) permet de déterminer le potentiel de demi neutralisation directement relié au pK_{HB^+} du couple. Le tableau XVI rassemble les résultats obtenus pour différentes bases, on donne également les pK_{HB^+} dans l'acétonitrile et dans l'eau. On peut observer que les pK mesurés dans l'ODPN sont voisins de ceux mesurés dans l'acétonitrile; comme on s'y attendait il y a une augmentation considérable du pK_{HB^+} par rapport à l'eau, cette augmentation n'étant pas uniforme selon les classes de bases étudiées. Dans le cas des amines aliphatiques la différence ΔpK est voisine de 6,5 unités, elle est plus faible pour les amines aromatiques en particulier dans la série des indicateurs de Hammett(anilines substituées) on peut remarquer une relative constance de cette différence, ceci pourra être mis à profit dans un prochain chapitre pour étudier la solvatation du proton dans l'ODPN. La variation de la

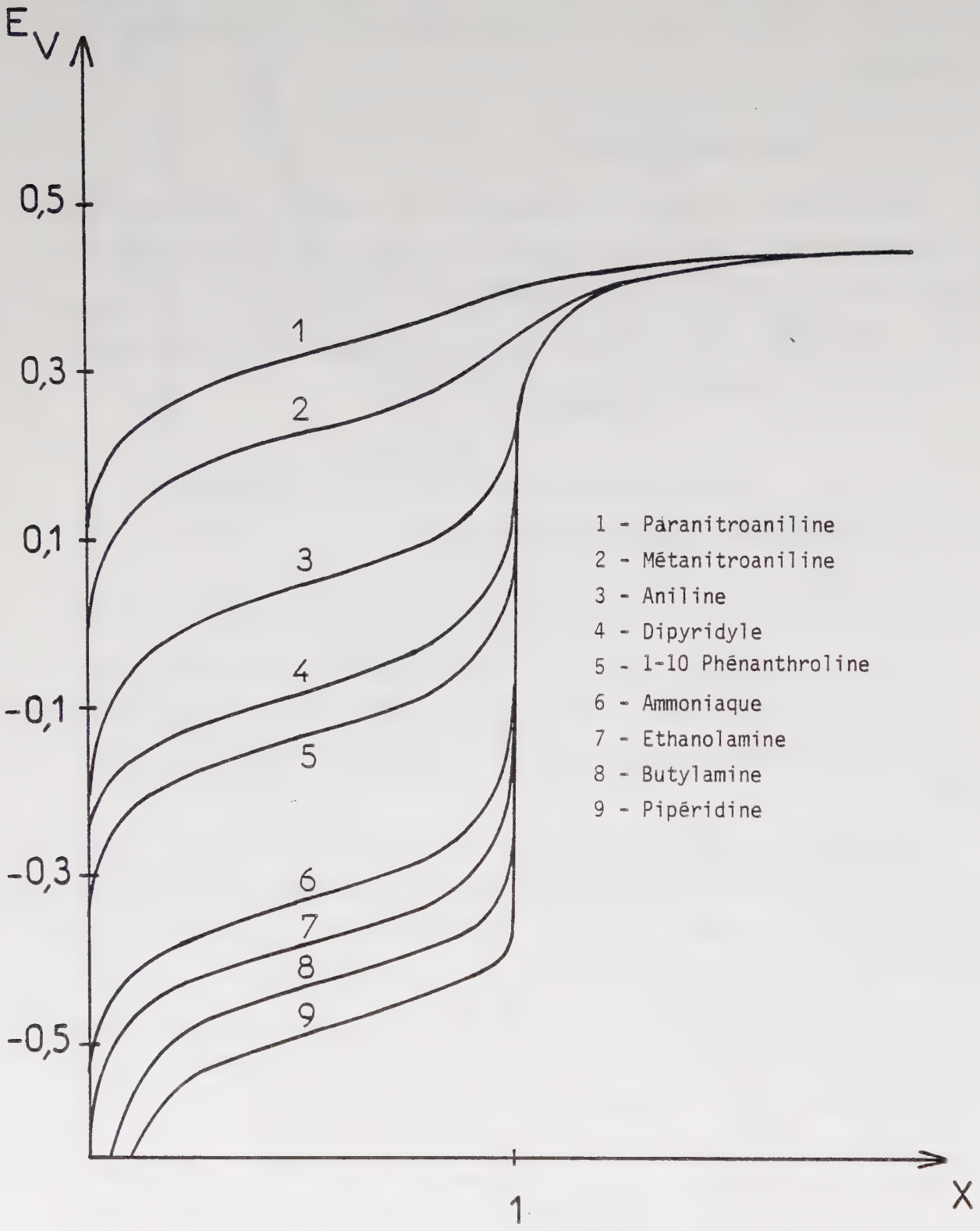


Fig. 48 : Titrage potentiométrique de différentes bases de type B par l'acide $H\,ClO_4$ (Electrode indicatrice de verre. Concentration en base 0,004 M)

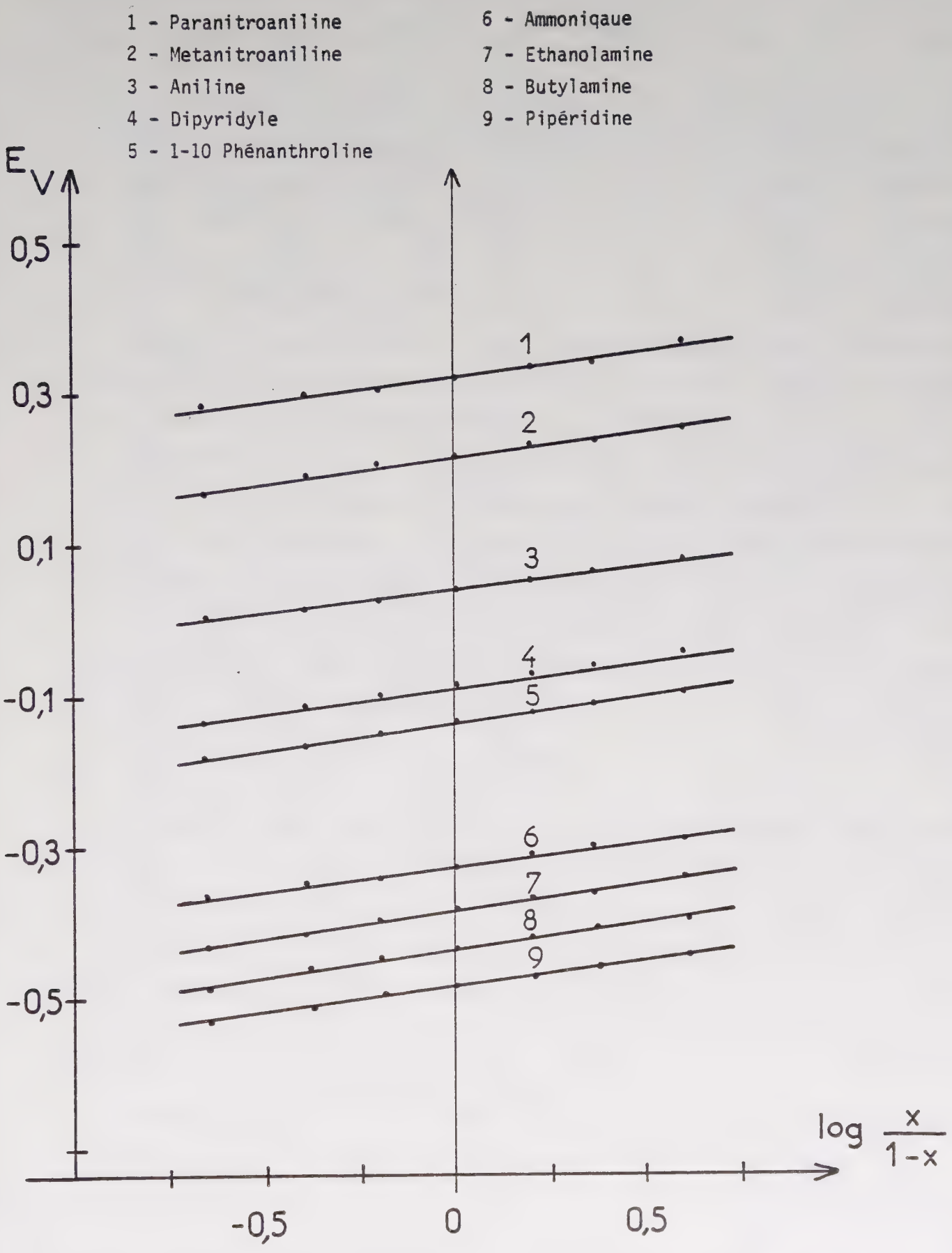


Fig. 49 : Transformée logarithmique des courbes de titrage de quelques bases B.

Bases	$E_{1/2}$ verre m	Pente E = f{log[B]/[HB$^+$]}	pK_{ODPN} ± 0,1	pK_{ACN} (86)	pK_{H_2O} (81)	$pK_{ODPN} - pK_{H_2O}$
Butylamine	- 432	60	16,8	18,3	10,6	6,2
Dibutylamine	- 466	"	17,4	18,3	11,3	6,1
Tributylamine	- 440	"	16,9	18,1	10,9	6,0
Ethanolamine	- 384	"	16,0	17,5	9,5	6,5
Diethanolamine	- 394	"	16,2		9,0	7,2
Triethanolamine	- 320	"	14,9		7,8	7,1
Triethylamine	- 470	"	17,4	18,4	10,7	6,7
Propylamine	- 472	"	17,5	18,2	10,6	6,9
Methoxy-4 nitro-2-aniline.	+ 332	"	4,1		0,7	3,3
Paranitroaniline	+ 320	"	4,3		1,0	3,3
Metanitroaniline	+ 218	"	6,0		2,5	3,5
Aniline	+ 40	"	8,9	10,6	4,6	4,3
NNDiethylaniline	- 86	"	11,0		6,5	4,5
Pyridine	- 80	"	10,9	12,3	5,2	5,7
Morpholine	- 320	60	14,9	16,6	8,7	6,2
Diphenyl-guanidine	- 400	"	16,3	17,9	10	6,3
Piperidine	- 486	"	17,7	18,9	11,1	6,6
.-10Phénanthroline	- 132	"	11,8		4,9	6,9
Dipyridyle	- 86	"	11,0		4,4	6,6
Oxine	- 8	"	9,7		4,9	4,8
4-7-Diphenyl 1-10 Phenanthroline	- 152	"	12,1			
Ammoniaque	- 324	"	15,0	16,5	9,2	5,8
Aminopropanol	- 420	"	16,6			
HMPT		>>60	7,0			
DMSO		60	4,2	5,8		
Urée		>>60	6,6	7,7	0,3	6,3

TABLEAU XVI: Caractéristiques des courbes de titrage des différentes bases étudiées.

constante diélectrique des deux milieux n'intervenant pas dans le cas des couples B/HB^+ seules des différences de solvatation du proton et des espèces B et HB^+ lorsque l'on passe de l'eau à l'ODPN permettront d'expliquer l'accroissement général des pK_{HB^+}.

V-4-2- Etude conductimétrique :

Comme dans le cas des acides HA nous avons tracé les courbes de titrages conductimétriques de quelques bases B de manière à confirmer l'absence de phénomène d'homoconjugaison. La figure 50 représente le titrage de la butylamine par différents acides, elle montre que la courbe ne présente aucune singularité correspondant à la formation de l'espèce homoconjuguée HB_2^+. lorsque l'on titre avec de l'acide perchlorique totalement dissocié il n'y a pas de cassure très marquée au niveau du point équivalent, ceci est dû à la conductivité voisine de $HClO_4$ et du sel formé $HB^+ClO_4^-$; dans l'acétonitrile I.M. KOLTHOFF (74) a proposé une amélioration du titrage en ajoutant un excès d'un acide faible pouvant donner une espèce conjuguée; dans ces conditions la base B est transformée en son sel conjugué $HB^+HA_2^-$ et l'on titre celui-ci par l'acide perchlorique selon :

$$HB^+HA_2^- + H^+ \rightarrow HB^+ + 2HA$$

Les résultats observés dans l'ODPN sont identiques. On peut également choisir de titrer la base B par un acide faible ; si on emploie un acide non susceptible de donner HA_2^- tel l'acide picrique la courbe de titrage est identique à celle observée dans l'eau, au contraire si on utilise un acide susceptible de donner HA_2^- la conductivité continue de croître au-delà du point équivalent conformément aux équilibres (fig.50) :

$$B + HA \rightarrow HB^+ + A^- \qquad x < 1$$

$$HB^+ + A^- + HA \rightarrow HB^+ + HA_2^- \qquad x > 1$$

Ce phénomène est observé dans le cas des acides benzoïque, salicylique, etc... il a été également décrit dans l'acétonitrile par J.F. COETZEE (85), ce

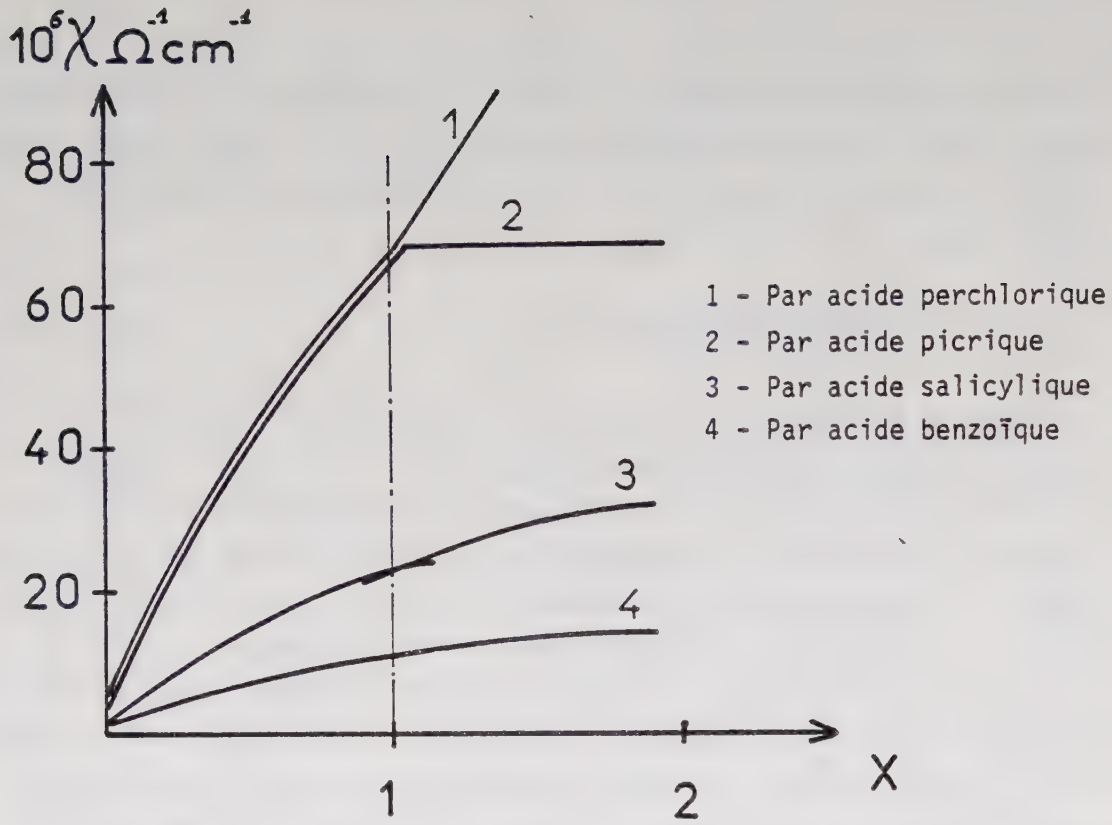


Fig. 50 : Titrage conductométrique de la butylamine 0,01 M par différents acides.

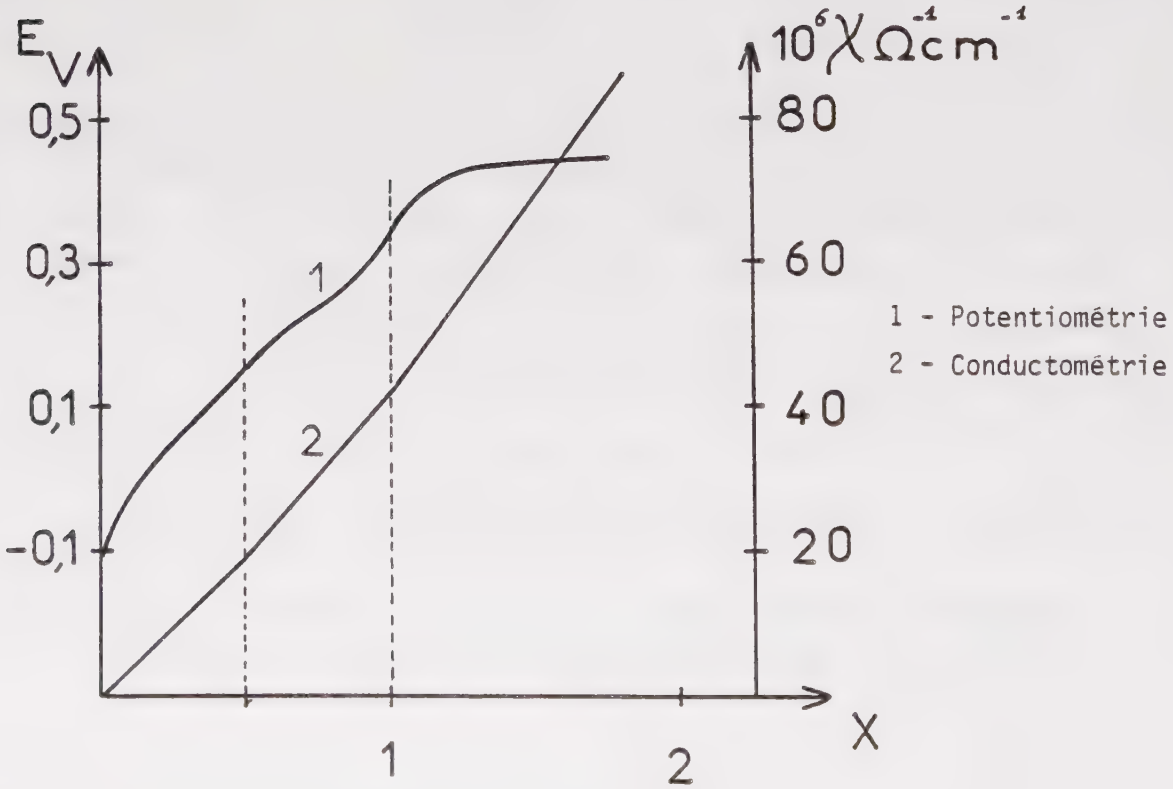


Fig. 51 : Titrages conductométrique et potentiométrique du HMPT par l'acide perchlorique ($|HMPT| = 0{,}004$ M)

résultat confirme une nouvelle fois que la plupart des acides faibles de type HA peuvent donner naissance à des équilibres d'homoconjugaison.

Sur la figure 51 nous avons représenté les courbes de titrages potentiométriques et conductométriques du HMPT par l'acide perchlorique ; c'est la seule base où nous avons pu mettre en évidence de façon certaine la formation de l'espèce homoconjuguée B_2H^+ aussi bien potentiométriquement que conductométriquement, on observe en effet deux points équivalents distincts pour x = 0,5 et 1, ceci correspond aux deux réactions de titrage successives :

$$2\ HMPT + H^+ \rightarrow H(HMPT)_2^+$$

$$(HMPT)_2H^+ + H^+ \rightarrow 2\ H(HMPT)^+$$

On peut aussi noter que dans le cas de l'urée la courbe de titrage potentiométrique ne présente pas une allure normale avant le point équivalent, il n'a cependant pas été possible de mettre en évidence de façon nette la formation de l'ion HU_2^+ par conductométrie.

V-5- Utilisation de l'ODPN pour titrer des bases faibles et différencier les acides forts dans l'eau :

D'après ce que nous avons vu précédemment l'ODPN n'apparait pas comme un solvant nivelant vis à vis des acides forts dans l'eau; ceci est à attribuer à la faible basicité de la molécule d'ODPN. Il est alors possible de discerner des acides forts dans l'eau. Sur la figure 52 nous avons représenté le titrage d'un mélange d'acide perchlorique et chlorhydrique dans l'ODPN, de la même façon les deux acidités de l'acide sulfurique sont nettement différenciées dans ce solvant. Il faut cependant tenir compte des phénomènes d'homoconjugaison pouvant éventuellement déformer les courbes de titrages.

En raison de sa faible basicité l'ODPN permet d'atteindre comme nous le verrons des niveaux d'acidité relativement élevés, il est donc possible de titrer des bases très faibles ou non titrables dans l'eau. Sans pouvoir atteindre des niveaux d'acidité aussi élevés que l'acétonitrile (87), le carbonate de propylène (28) ou le nitrométhane (87) l'ODPN permet de protoner la

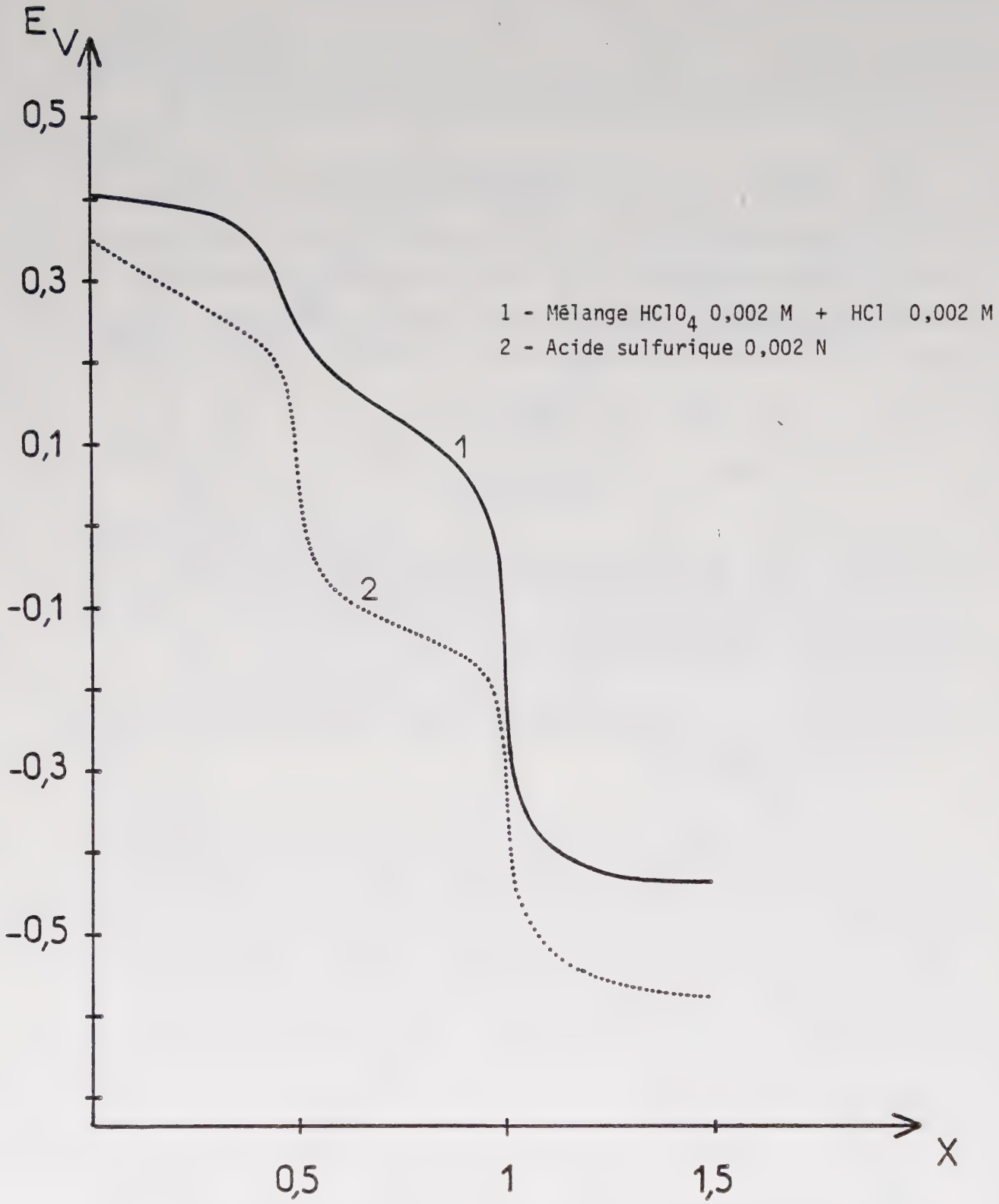


Fig. 52 : Titrage potentiométrique de mélange d'acide (électrode indicatrice de verre).

méthoxy 4-2 nitroaniline de pK_{HB^+} 0,75 dans l'eau, les titrages de l'urée du DMSO, du HMPT mettent facilement en évidence la basicité de ces molécules.

Nous pensons que l'ODPN solvant peu volatil, peut remplacer avantageusement l'acide acétique, solvant corrosif et de manipulation délicate pour le titrage des bases faibles les plus courantes ; l'ODPN présente aussi l'avantage d'avoir une forte constante diélectrique ce qui entraîne l'absence de paires d'ions. Cependant, le coût de ce solvant constitue un handicap certain au développement de ces utilisations.

V-6- Utilisation d'un indicateur électrochimique du pH dans l'ODPN : le système quinone-hydroquinone :

De nombreux systèmes oxydoréducteurs faisant intervenir des protons peuvent être utilisés comme indicateurs de pH, les plus intéressants sont les systèmes quinoniques et parmi ceux-ci le couple quinone-hydroquinone.

Dans l'eau l'électrode à quinhydrone est indicatrice du pH et sa réponse selon le pH est donnée par les relations :

$$pH < 10 \qquad E = E_0 - 0{,}06\ pH + 0{,}06 \log \frac{[Q]}{[H_2Q]}$$

$$10 < pH < 11{,}5 \qquad E = E'_0 - 0{,}03\ pH + 0{,}06 \log \frac{[Q]}{[HQ^-]}$$

$$pH > 11{,}5 \qquad E = E''_0 + 0{,}06 \log \frac{[Q]}{[Q^{=}]}$$

Dans l'eau une telle électrode n'est pratiquement utilisable avec une réponse de 60 mV que lorsque le pH est inférieur à 9 à cause de l'acidité de l'hydroquinone. Dans l'ODPN par suite de la considérable augmentation du pK_{HA} des couples A^-/HA dont fait partie l'hydroquinone, il peut être envisagé d'utiliser le système quinone-hydroquinone comme indicateur de pH dans un plus grand domaine d'acidité.

Nous avons représenté sur la figure 53 la courbe de titrage d'un mélange de pyridine et de triéthanolamine par l'acide perchlorique. Le traitement

mathématique de chaque partie de la courbe de titrage montre que le potentiel varie linéairement avec une pente de 60 mV en fonction de $\log \frac{[B]}{[HB^+]}$ l'hydroquinone est donc sous forme H_2Q dans ce domaine d'acidité.

L'équation théorique de réponse de l'électrode est donnée par :

$$E = E_o - 0{,}06\ pK_{HB^+} - 0{,}06 \log \frac{[B]}{[HB^+]}$$

Sur la figure 54 nous avons porté le potentiel de demi neutralisation de différentes bases titrées, en utilisant ce couple comme indicateur d'acidité, en fonction de leur pK_{HA^+} dans l'ODPN déterminé avec l'électrode de verre, la variation est linéaire avec une pente de 60 mV et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer le potentiel normal du couple H_2Q/Q.

E_o = + 720 mV par rapport à la référence Ag/Ag^+ 10^{-2}M (± 0,005 V)

Un résultat identique est obtenu en étudiant la variation du potentiel de l'électrode à quinhydrone en milieu acide fort ($HClO_4$).

V-7- Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons pu montrer que les électrodes de verre et à hydrogène sont indicatrices de la concentration en protons dans l'ODPN. Malgré la forte constante diélectrique du milieu les acides HA sont très peu dissociés, ce qui peut être attribué à la faible solvatation des anions. L'allure des courbes de titrage potentiométrique et conductométrique nous a permis de mettre en évidence la formation d'espèces homoconjuguées. Par suite de la faible basicité de la molécule d'ODPN, il est possible de titrer des bases très faibles et de différencier les acides forts de l'eau. L'ensemble de ces résultats montre un comportement de l'ODPN vis à vis des acides et des bases voisin de l'acétonitrile. Si l'origine de l'échelle d'acidité a pu être déterminée il n'en est pas de même du produit ionique de l'ODPN, le solvant apparaît comme non limitant vers les milieux basiques mais il semble exclu de trouver une base forte ne le décomposant pas. Enfin, l'utilisation du couple oxydoréducteur H_2Q/Q faisant intervenir le pH

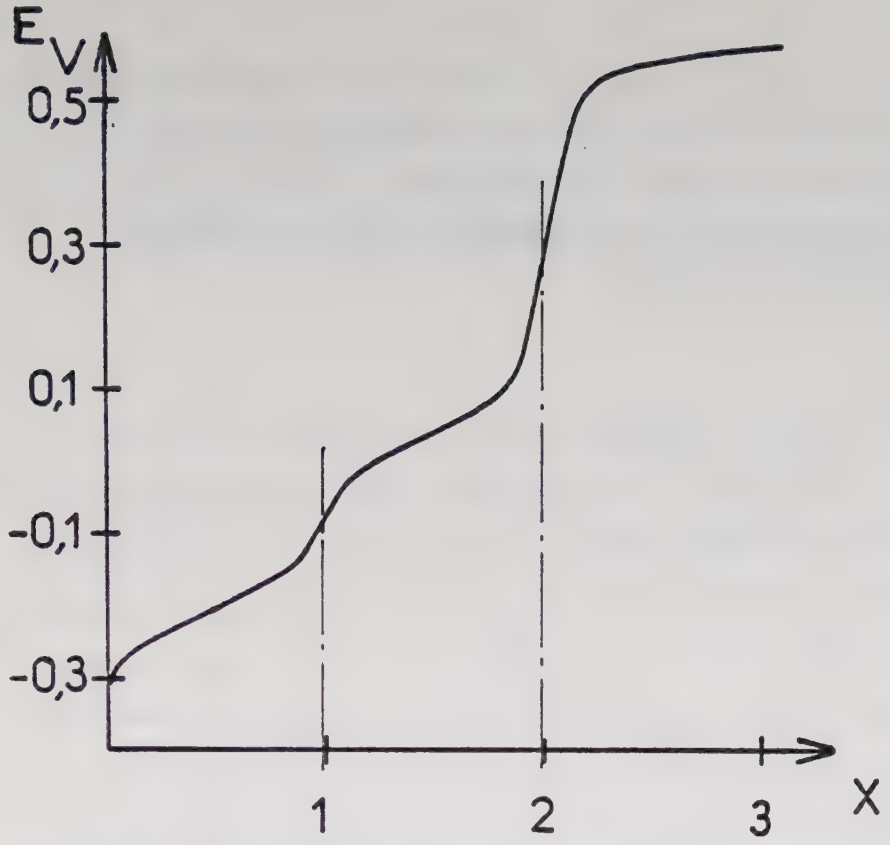


Fig. 53 : Titrage potentiométrique d'un mélange pyridine-triéthanolamine par l'acide perchlorique (électrode indicatrice à quinhydrone).

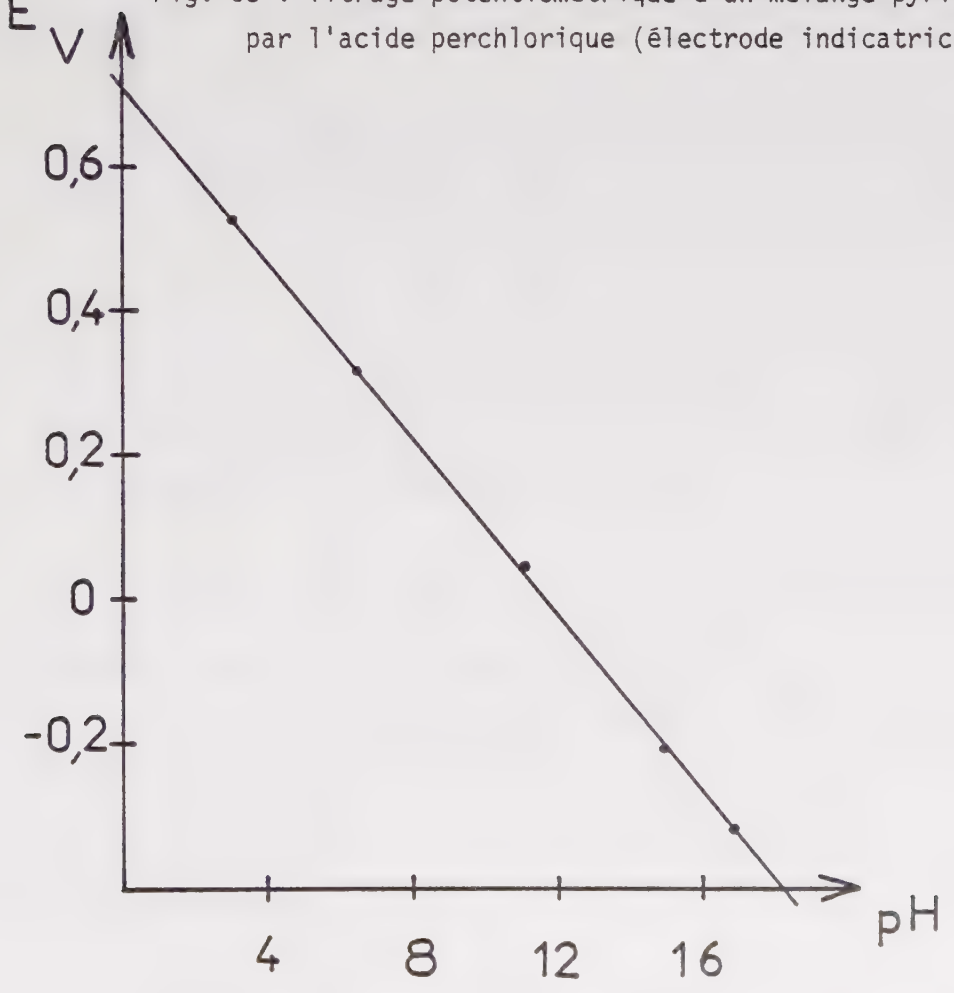


Fig. 54 : Diagramme potentiel pH du système quinone hydroquinone.

permet de couvrir en partie l'échelle d'acidité que nous avons déterminée, l'étude plus approfondie d'autres systèmes quinoniques indicateur de pH dans ce solvant semblerait devoir être envisagée. Pour des raisons de clarté de l'exposé nous reviendrons dans le chapitre suivant à la solvatation des espèces acido-basiques dans l'ODPN.

CHAPITRE VI

PHENOMENES DE SOLVATATION DANS L'OXYDIPROPIONITRILE

Après avoir étudié au cours des chapitres précédents différents types de réactions dans l'ODPN (oxydoréduction, complexation, acidité), nous avons pu constater qu'il existe des différences significatives de comportement par rapport à l'eau; par contre les analogies avec l'acétonitrile sont grandes. Ces modifications tiennent à la nature très différente des solvants qui font que les intéractions soluté solvant sont foncièrement modifiées. Il est donc intéressant de pouvoir déterminer les enthalpies libres de transfert de solutés d'un solvant de référence, souvent l'eau au solvant étudié ; la variation de ces grandeurs permet de prévoir approximativement les propriétés dans le solvant connaissant celles existant dans l'eau.

Si l'on considère la mise en solution d'un électrolyte AB dans un solvant S celui-ci agit de différentes façons sur le soluté AB. Dans un premier temps, il ionise plus ou moins AB en une paire d'ions A^+B^- selon l'équilibre :

$$AB \overset{S}{\rightleftharpoons} A^+B^-$$

Ce premier équilibre ne dépend que de la polarité du solvant. Dans un deuxième temps on peut assister si le solvant a une constante diélectrique suffisante, à la dissociation de la paire d'ions selon :

$$A^+B^- \overset{S}{\rightleftharpoons} A^+ + B^-$$

Néanmoins cette vision primaire des choses n'est pas suffisante et malgré la forte constante diélectrique de l'ODPN nous avons observé que de nombreuses espèces sont peu dissociées; ceci s'explique par le fait que les ions libres ne peuvent exister que s'ils sont solvatés par le solvant; si celui-ci ne solvate pas ou peu A^+ ou B^- il n'y aura pas dissociation et le soluté restera sous la forme AB.

Les constantes d'équilibre dans le solvant étudié et le solvant de référence sont reliées entre elles par les coefficients d'activité de transfert de chaque espèce, eux-mêmes liés aux différences d'enthalpies libre de solvatation de chacune d'elles dans l'eau et le solvant.

Au cours de ce travail nous avons déterminé expérimentalement à partir des constantes des réactions dans l'eau et l'ODPN, les coefficients d'activité de transfert de quelques ions et molécules.

VI-1- Rappels thermodynamiques :

VI-1-1- Solvatation d'une molécule A :

Si l'on considère une molécule A dissoute dans deux solvants non miscibles (solvant S et eau), lorsque l'équilibre est atteint on peut écrire que le potentiel chimique de A dans les deux phases est identique. Dans le solvant S :

$$\mu_{(A)} = {}^{S}\mu_A^{o} + RT \text{ Ln } [A]_S \, {}^{S}\gamma_A$$

où ${}^{S}\mu_A^{o}$ est le potentiel chimique standard d'une solution d'activité 1 dans S,
${}^{S}\gamma_A$ est le coefficient d'activité de A dans S.

Si l'on choisit pour exprimer le potentiel chimique de A dans S un autre état de référence soit l'eau pure il vient :

$$\mu_{(A)} = {}^{E}\mu_A^{o} + RT \text{ Ln } [A]_S \, {}^{S}\gamma_A \, {}^{E}\Gamma_A^{S} = {}^{E}\mu_A^{o} + RT \text{ Ln } [A]_E \, {}^{E}\gamma_A$$

L'état de référence ayant été modifié ${}^{E}\Gamma_A^{S}$ permet d'exprimer l'activité de A dans l'eau en fonction de l'activité de A dans le solvant mesurée dans deux systèmes de référence différents.

Si l'on exprime la différence des potentiels standards dans les deux phases il vient :

$${}^{S}\mu_A^{o} - {}^{E}\mu_A^{o} = RT \text{ Ln } {}^{E}\Gamma^{S} = \Delta G^{o}_{T}$$

C'est l'enthalpie standard de transfert de A de l'eau au solvant S.
D'après l'équation donnant les potentiels chimiques dans l'eau et le solvant, on peut écrire :

$$ {}^{E}\Gamma^{S}_{A} = \frac{[A]_E \; {}^{E}\gamma_A}{[A]_S \; {}^{S}\gamma_A} $$

Si les coefficients d'activité sont voisins de 1 dans les deux milieux, c'est-à-dire si les solutions sont suffisamment diluées on pourra admettre que :

$$ {}^{E}\Gamma^{S}_{A} \simeq \frac{[A]_E}{[A]_S} $$

Dans la suite de ce travail ${}^{E}\Gamma^{S}_{A}$ sera appelé coefficient d'activité de transfert de l'espèce A de l'eau au solvant S, ce coefficient rassemble l'ensemble des effets dus au changement de milieu sur le soluté ; si $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{A}$ est négatif l'espèce A est plus fortement solvatée dans le solvant S que dans l'eau et réciproquement.

Pour évaluer expérimentalement le coefficient d'activité de transfert d'une molécule on peut déterminer sa solubilité dans les deux solvants si ceux-ci sont miscibles en présence du solide on peut écrire à l'équilibre que ${}^{E}\Gamma^{S}_{A}$ est voisin du rapport des solubilités si celles-ci sont suffisamment faibles. Dans le cas de solvant non miscibles la mesure du coefficient de partage rend bien compte du coefficient ${}^{E}\Gamma^{S}_{A}$.

VI-1-2- Solvatation des ions individuels :

Si l'on peut déterminer globalement l'enthalpie libre de transfert d'un électrolyte AB par une des méthodes proposées plus haut, il est par contre impossible de déterminer l'enthalpie libre de transfert d'un ion individuel directement, le transfert d'un cation s'accompagnant automatiquement du transfert d'un anion. Néanmoins si l'on peut déterminer l'enthalpie de transfert d'un ion moyennant quelques hypothèses il sera possible de déterminer

l'enthalpie de transfert de l'ion associé si l'on connait l'enthalpie globale de transfert de l'électrolyte. Nous examinerons les principales hypothèses pouvant être utilisées à cet effet.

- Hypothèse de BORN :

BORN (88) dans un premier temps a supposé que la solvatation d'un ion était uniquement de nature électrostatique, il aboutit alors à la relation :

$$\Delta G^\circ_{solv} = \frac{-Ne^2Z^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

Ze, ε et N étant respectivement la charge de l'ion de rayon r, la constante diélectrique du milieu et le nombre d'Avrogadro. Ce modèle grossier ne tient pas compte d'une solvatation possible par les molécules du solvant. Certains auteurs dont W.A. LATIMER et K.S. PITZER (89) ont proposé une modification de l'expression de ΔG°_{solv} en ajoutant un terme variable δ au rayon cristallographique de l'ion. Dans le cas d'un cation monovalent l'expression de ΔG° devient :

$$\Delta G^\circ_{solv} = \frac{-Ne^2Z^2}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\frac{1}{r + \delta}\right)$$

Cette théorie ne donne des résultats satisfaisants que dans le cas des ions alcalins, elle est de moins en moins utilisée.

- Hypothèse de PLESKOV :

PLESKOV (90) propose d'utiliser certains ions volumineux qui auront des enthalpies libres de solvatation identiques dans tous les solvants, les ions Cs^+ et Rb^+ volumineux et peu polarisables semblent le mieux répondre à cette définition qui est cependant très imparfaite. Dans ces conditions, l'enthalpie libre de transfert de ces ions peut être considérée comme nulle quel que soit le couple de solvant.

- Hypothèse de STREHLOW :

STREHLOW (91) postule que pour une réaction redox simple du type

$$Red \rightleftarrows Ox^{+} + e$$

le potentiel normal du couple est indépendant du solvant si le réducteur et l'oxydant ont une symétrie voisine de la sphère et un rayon aussi grand que possible.

Cependant la mesure du potentiel normal de ce couple impose quelques conditions expérimentales supplémentaires, en particulier le potentiel doit s'établir rapidement à l'électrode utilisée avec un courant d'échange élevé, la solubilité des espèces oxydantes et réductrices doit être suffisante dans les solvants étudiés.

STREHLOW a préconisé l'utilisation des couples ferrocène-ferricinium ou cobaltocène-cobalticinium (91). Le premier est le plus utilisé et si parfois sa validité a été contestéenotamment lorsque le solvant de référence est l'eau (92), l'abondance des résultats publiés permet cependant d'utiles comparaisons. D'autres systèmes sont également employés, ce sont les couples oxydoréducteurs dérivant de certains carbures aromatiques tel le système pérylène-**pérylène**$^{+}$ (93) . Le choix judicieux de l'un ou l'autre dépend de la nature du travail et de la facilité de mise en œuvre.

Le calcul de l'enthalpie libre de transfert $\Delta G°_{T}$ d'un cation M^{n+} de l'eau à l'ODPN est donné par :

$$\Delta G°_{T}(M^{n+}) = - n F \Delta E° \quad \text{avec } \Delta E° = {}^{E}E°_{M^{n+}} - {}^{S}E°_{M^{n+}}$$

Dans chacune de ces expressions les potentiels normaux des systèmes M^{n+}/M sont mesurés par rapport au système de référence ferrocène-ferricinium dont le potentiel est supposé invariant dans les deux solvants.

On peut également déduire le coefficient d'activité de transfert de M^{n+} :

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{M^{n+}} = \frac{({}^{S}E°_{M^{n+}} - {}^{E}E°_{M^{n+}})\, nF}{2{,}3\ RT}$$

- Hypothèse de GRUNDVALD :

Cette hypothèse formule que les enthalpies libres de transfert du cation et de l'anion du tétraphényl borate de tétraphénylarsonium sont égales dans tous les solvants (94).

Si ${}^{E}K_{S}$ et ${}^{S}K_{S}$ sont les produits de solubilité de ce sel dans l'eau et le solvant on peut écrire :

$$ {}^{E}K_{S} = {}^{S}K_{S} \; {}^{E}\Gamma^{S}_{\emptyset_4As^+} \cdot {}^{E}\Gamma^{S}_{\emptyset_4B^-} $$

Soit selon l'hypothèse adoptée :

$$ {}^{E}\Gamma^{S}_{\emptyset_4As^+} = {}^{E}\Gamma^{S}_{\emptyset_4B^-} = \frac{{}^{E}K_{S}}{{}^{S}K_{S}}^{1/2} $$

Cette hypothèse semble la plus rigoureuse, elle est d'ailleurs utilisée sous une autre forme en conductimétrie par certains auteurs (95) qui admettent que les conductivités équivalentes limites du cation et de l'anion de ce sel sont égales ; elle présente l'inconvénient de mettre en œuvre la mesure du produit de solubilité du sel, ce qui n'est pas toujours facile lorsque la solubilité de celui-ci est relativement importante.

- Hypothèse de HAMMETT et adaptations :

L'hypothèse de HAMMETT est réservée à l'évaluation du coefficient d'activité de transfert du proton, elle a été initialement mise en œuvre dans les mélanges eau-acide sulfurique (96).

Si l'on considère une base B en équilibre avec le proton selon :

$$ B + H^+ \rightleftarrows HB^+ $$

les constantes d'acidité dans l'eau et le solvant sont reliées par la relation :

$$ {}^{E}K_{HB^+} = {}^{S}K_{HB^+} \cdot \frac{{}^{E}\Gamma^{S}_{H^+} \cdot {}^{E}\Gamma^{S}_{B}}{{}^{E}\Gamma^{S}_{HB^+}} $$

d'où :

$$\log \frac{E_{\Gamma}S}{E_{\Gamma}S_{H^+}} = {}^{S}pK_{HB^+} - {}^{E}pK_{HB^+} + \log \frac{E_{\Gamma}S_{HB^+}}{E_{\Gamma}S_{B}}$$

L.P. HAMMETT définit la fonction d'acidité H_o par la relation :

$$H_o = {}^{E}pK_{HB^+} + \log \frac{[B]_S}{[HB^+]_S}$$

Dans l'eau cette fonction se confond avec le pH. Compte tenu des expressions de $[B]_S$ et $[HB^+]_S$ on peut écrire :

$$H_o = {}^{E}pK_{HB^+} + \log \frac{[B]_S}{[HB^+]_S} = {}^{E}pK_{BH^+} + \log \frac{[B]_E}{[HB^+]_E} \cdot \frac{E_{\Gamma}S_{HB^+}}{E_{\Gamma}S_{B}} = pH_E + \log \frac{E_{\Gamma}S_{HB^+}}{E_{\Gamma}S_{B}}$$

Dans l'eau pure, cette fonction tend également vers le pH aqueux puisque $E_{\Gamma}E_{HB^+} = E_{\Gamma}E_{B} = 1$. Lorsque l'on mesure H_o dans différents milieux, il faut être sûr que la variation de H_o n'est due qu'à une modification effective du niveau d'acidité et non pas à une variation simultanée du rapport $\log \frac{E_{\Gamma}S_{HB^+}}{E_{\Gamma}S_{B}}$. Dans ces conditions, L.P.HAMMETT (96) a postulé que pour certains couples acides-bases tels les anilines substituées la quantité $\log \frac{E_{\Gamma}S_{HB^+}}{E_{\Gamma}S_{B}}$ est constante; cela implique que dans tout milieu H_o tend vers le pH aqueux à un décalage près qui doit être constant. Pour vérifier cette hypothèse, il suffit de mesurer H_o avec deux indicateurs de la même série, les résultats devant être identiques pour un niveau d'acidité donné.

D'autres auteurs (97) ont étendu l'hypothèse de HAMMETT en supposant la quantité $\log \frac{E_{\Gamma}S_{HB^+}}{E_{\Gamma}S_{B}}$ nulle dans tous les solvants, cette hypothèse est de même nature que l'hypothèse de STREHLOW relative au couple ferrocène-ferricinium H_o représente alors une mesure du niveau d'acidité absolu puisque :

$$H_o = {}^{E}pK_{HB^+} + \log \frac{[B]_S}{[HB^+]_S} = - \log [H^+]_E$$

Si l'on revient à l'expression de log $^{E}{}_{T}S_{H^+}$ on peut écrire :

$$\log {}^{E}{}_{T}S_{H^+} = {}^{S}pK_{HB^+} - {}^{E}pK_{HB^+}$$

Les différences de pK_{HB^+} d'un solvant à l'autre pour ces types d'indicateurs se conservent et mesurent le logarithme du coefficient d'activité de transfert du proton, celui-ci pouvant être déterminé également en utilisant l'hypothèse de STREHLOW, l'écart observé permettra de vérifier la validité des résultats obtenus.

VI-2- Détermination des coefficients d'activité de transfert de l'eau à l'ODPN :

VI-2-1- Solvatation des cations :

Nous avons vu qu'il est nécessaire de formuler une hypothèse pour déterminer les coefficients d'activité de transfert des ions individuels. Les résultats obtenus sont souvent dépendants de l'hypothèse adoptée et l'on ne peut comparer que les résultats obtenus dans les mêmes conditions. Pour notre part, nous avons utilisé l'hypothèse de STREHLOW qui est relativement facile à mettre en œuvre ; en outre elle permet d'utiles comparaisons avec les résultats abondants publiés dans d'autres solvants où elle a également été employée, ceci malgré les critiques qui ont été formulées à son sujet.

a) - Solvatation du proton :

Nous avons abordé le problème en calculant la fonction R_o^o (H) définie selon STREHLOW par la relation :

$$R_o^o(H^+) = \frac{{}^{E}E^o_{H^+_E/H_2} - {}^{S}E^o_{H^+_S/H_2}}{0,06}$$

Les potentiels normaux des couples H_2/H^+_S étant rapportés au système de référence ferrocène-ferricinium.

Si l'électrode à hydrogène est indicatrice de la concentration en protons solvatés, il est alors possible de déterminer la fonction $R_o^o(H^+)$; d'après les

définitions précédentes relatives à la solvatation des autres cations, on peut écrire :

$$R_o^o\,(H^+) = -\log {}^{E_\Gamma S}_{H_S^+}$$

En utilisant ${}^{E}E^o_{H^+/H_2} = -0{,}390\ V \pm 0{,}005\ V$ et ${}^{S}E^o_{H_S^+/H_2} = -0{,}143\ V \pm 0{,}005\ V$ il résulte :

$$R_o^o(H)^+ = -4 \quad \text{soit} \quad \log {}^{E_\Gamma S}_{H_S^+} = 4 \pm 0{,}1$$

Le proton apparait alors moins solvaté dans le milieu que dans l'eau pure ; ce qui conduit normalement à attribuer au solvant une basicité plus faible. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus dans les mélanges eau-solvant peu basique très richesen solvant organique. Le tableau XVII rassemble quelques valeurs de $\log {}^{E_\Gamma S}_{H_S^+}$ dans différents milieux peu basiques.

Solvant	$\log {}^{E_\Gamma S}_{H^+}$
Acétonitrile	+ 5,8 (87) + 10,2 (*)
Carbonate de propylène	∿ + 7 (28)
Nitrométhane	+ 14,8 (87)
ODPN	+ 4
Acide acétique	+ 7 (98)

Tableau XVII : Coefficient d'activité de transfert du proton dans différents solvants peu basiques.

* D'après I.M. KOLTHOFF,M.K. CHANTOONI J.Phys.Chem.79(1975)1176
I.M. KOLTHOFF,M.K. CHANTOONI J.Phys.Chem.76(1972)2024

Pour l'acétonitrile la valeur $\log {}^{E_\Gamma ACN}_{H^+}$ +5,8 est déduite directement des potentiels normaux de l'électrode à hydrogène. Il n'en est pas de même de la valeur $\log {}^{E_\Gamma ACN}_{H^+}$ +10,2 qui semble avoir été déterminée à partir de l'hypothèse de GRUNDWALD. Elles ne sont donc pas directement comparables.

Connaissant le coefficient d'activité de transfert du proton, il est possible de corréler les échelles d'acidité dans l'eau et l'ODPN, l'origine de celle-ci se trouvant décalée de 4 unités vers les milieux plus acides. Sur les figures 55 - 56 nous avons également représenté l'échelle d'acidité de l'acétonitrile. La comparaison des échelles de l'eau et de l'ODPN montre que les bases de la série des anilines sont pratiquement situées sur des

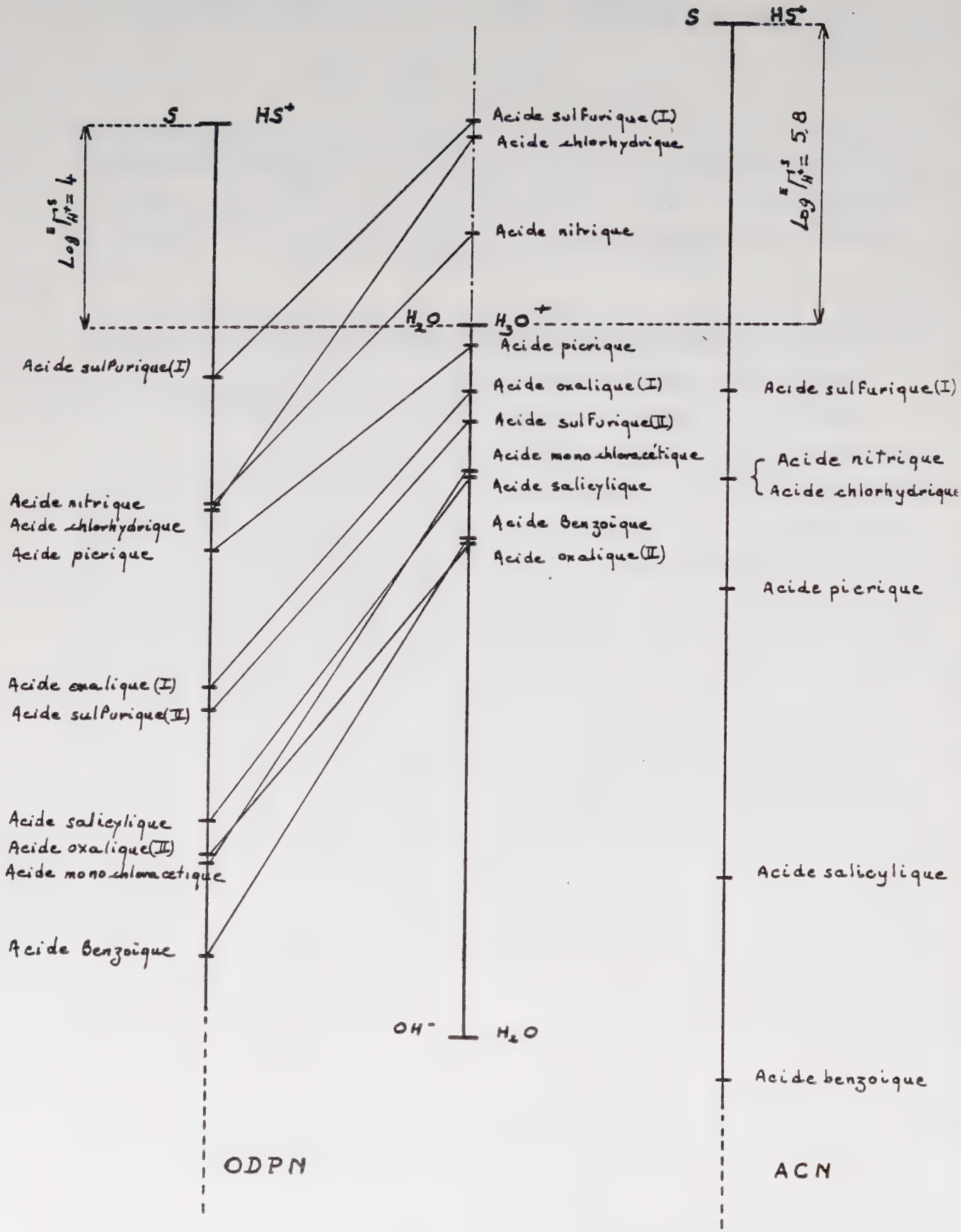


Fig. 55 : Echelles d'acidité comparées dans l'ODPN, l'eau et l'acétonitrile (couple A^-/ HA référence ferrocène-ferricinium)

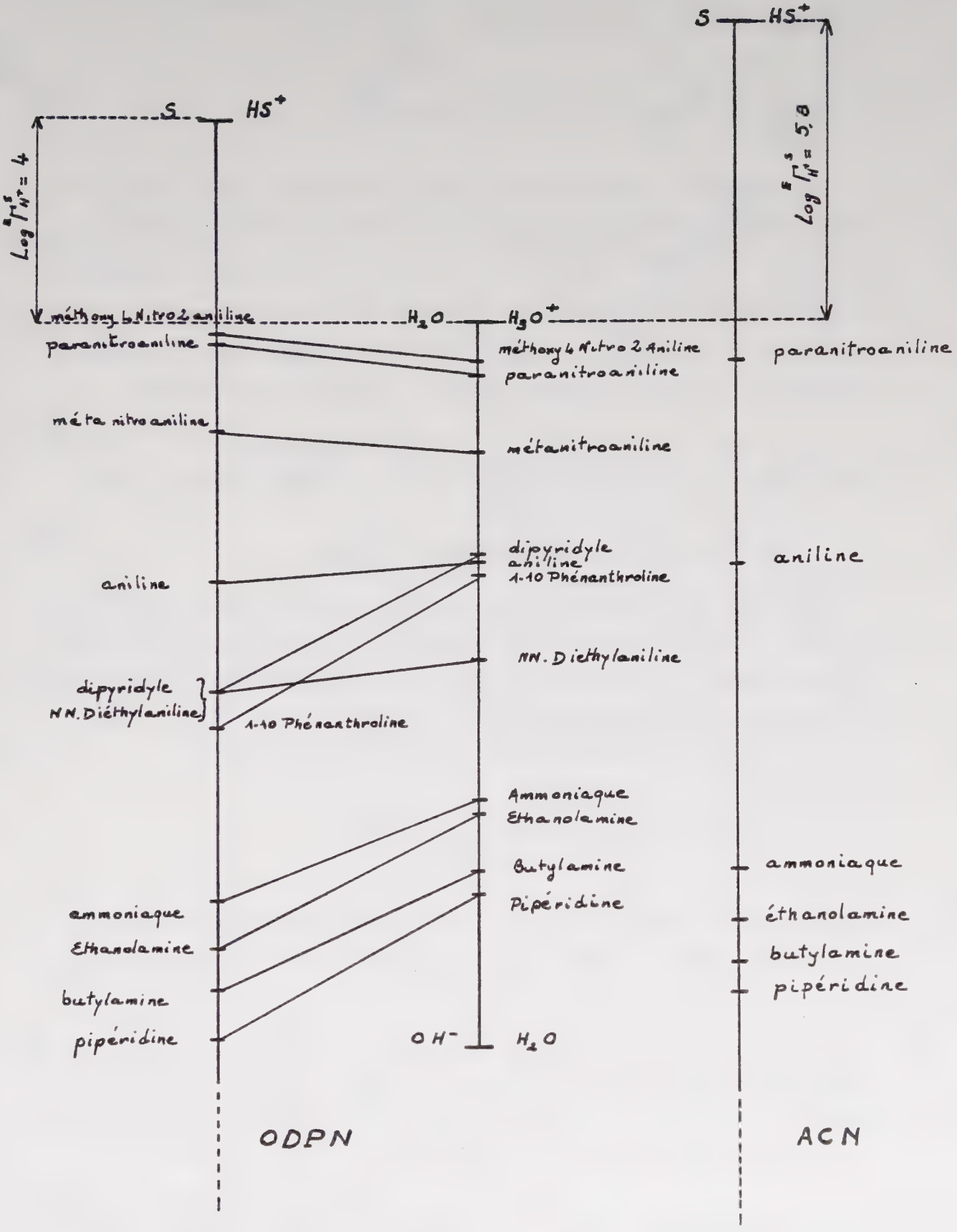


Fig. 56 : Echelles d'acidité comparées dans l'ODPN, l'eau et l'acétonitrile (couple B/HB+ référence ferrocène-ferricinium).

horizontales, ce qui n'est pas le cas des autres bases étudiées. Ceci confirme la faible valeur du terme $\log \frac{E_{\Gamma}S_{HB^+}}{E_{\Gamma}S_B}$ dans l'expression :

$$ {}^{S}pK_{HB^+} - {}^{E}pK_{HB^+} = \log {}^{E_{\Gamma}S}_{H^+} - \log \frac{E_{\Gamma}S_{HB^+}}{E_{\Gamma}S_B} $$

Si ce terme est peu différent de zéro, ΔpK mesure le log du coefficient d'activité de transfert du proton. Sur la figure 57 nous avons reporté la variation du ${}^{E}pK_{HB^+}$ en fonction du ${}^{S}pK_{HB^+}$ de quelques anilines, on obtient une droite de pente peu différente de 1 (1,2) dont l'ordonnée à l'origine permet d'apprécier le coefficient d'activité de transfert du proton, nous avons obtenu $\log {}^{E_{\Gamma}S}_{H^+} = + 3,25$. Cette valeur compte tenu des approximations faites, semble confirmer le résultat obtenu selon STREHLOW.

Dans l'ODPN on peut conclure que $\log {}^{E_{\Gamma}S}_{H^+}$ est voisin de + 3,5 ; ce solvant permet donc d'atteindre des niveaux d'acidité plus élevés que dans l'eau.

b) - <u>Solvatation de quelques autres cations</u> :

Nous avons déterminé les coefficients d'activité de transfert des cations Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ à partir des potentiels de demi vague de réduction polarographique, qui peuvent être confondus avec les potentiels normaux $Hg(M)/M^+$ si le système est réversible. Si ${}^{S}E_o$ et ${}^{E}E_o$ sont les potentiels de demi vague respectivement dans le solvant et dans l'eau on peut écrire :

$$ \ast \quad \log {}^{E_{\Gamma}S}_{M^+} = \frac{({}^{S}E^o - {}^{E}E^o)\,F}{2,3\,RT} \simeq \frac{{}^{S}E^o - {}^{E}E^o}{0,06} $$

Les valeurs que nous reportons dans le tableau XVIII ne sont qu'indicatives, les systèmes électrochimiques n'étant pas rigoureusement réversibles dans l'ODPN.

Les résultats montrent que les petits cations alcalins sont moins solvatés dans l'ODPN que dans l'eau. La très faible solvatation du cation Li^+ est observée également dans les autres solvants où ce cation a un comportement différent des autres alcalins, ceci permet d'affirmer que le cation Li^+

* Compte tenu des erreurs sur la mesure des potentiels, l'erreur sur $\log {}^{E_{\Gamma}S}$ est de l'ordre de ± 0,1 unité.

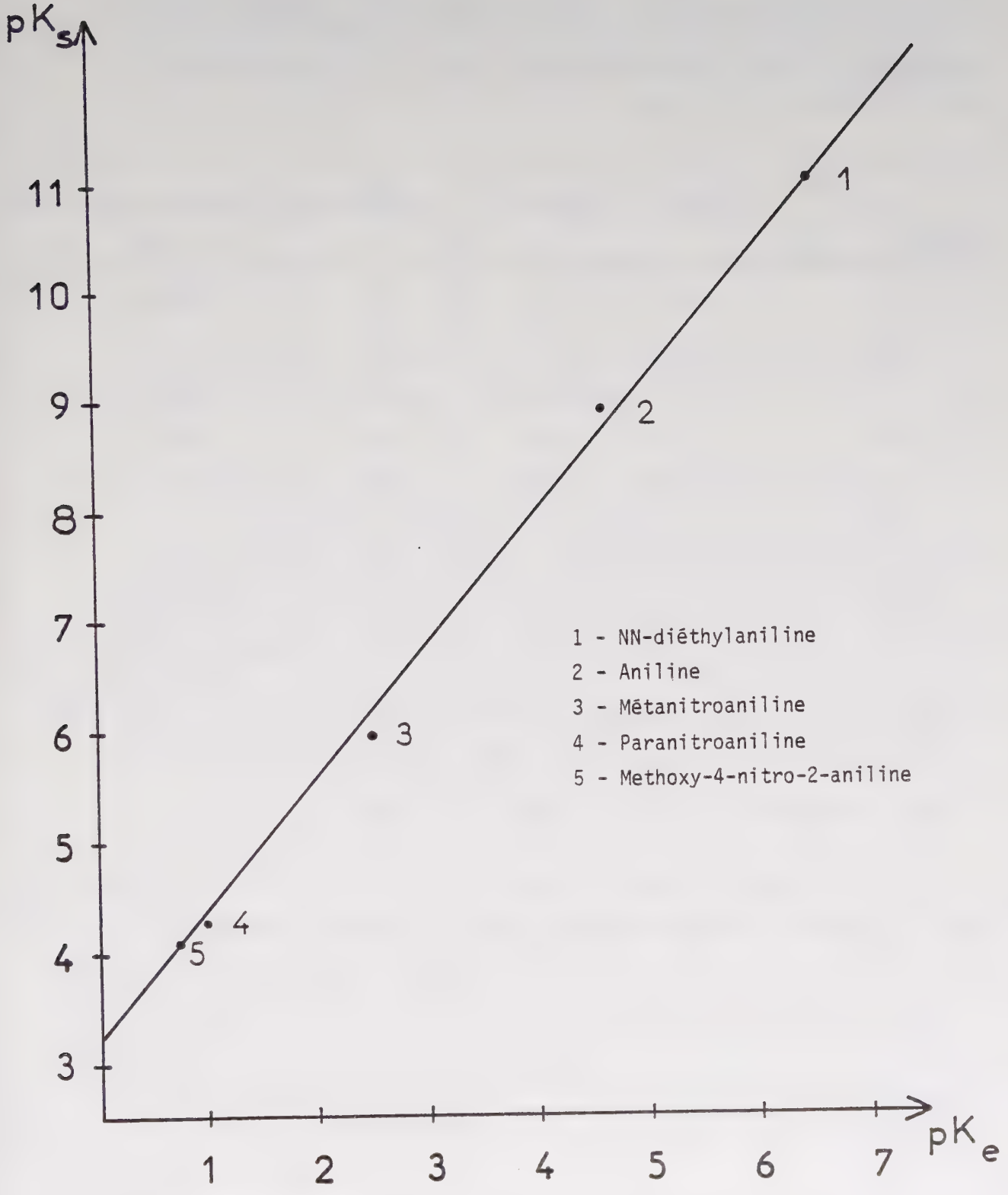


Fig. 57 : Corrélation $pK_{ODPN} = f\{pK_{H_2O}\}$ pour quelques anilines.

est en réalité solvaté par l'eau résiduelle du milieu;dans ces conditions l'addition d'eau à l'ODPN devrait engendrer une grande variation du coefficient d'activité de transfert de cet ion. Ces considérations sont valables dans une moindre mesure dans le cas de l'ion Na^+ qui est connu pour donner également de fortes interactions avec l'eau (99). Pour les cations Rb^+ et Cs^+ la solvatation est plus importante que dans l'eau, il en est de même dans les autres solvants cités.

Solvant / Cations	ODPN	Acétonitrile *	Nitromethane *	Carbonate de propylène (100)
Li^+	+ 4,8	+ 3,2	+ 7,6	+ 2,2
Na^+	+ 1,3	+ 1,0	+ 3,4	+ 0,8
K^+	+ 0,2	+ 0,3	+ 0,4	- 0,7
Rb^+	- 0,4	- 0,8	- 0,4	- 1,1
Cs^+	- 1,4	- 1,2	- 1,1	- 1,5
Hg^{2+}	- 0,7			
Hg_2^{2+}	$\sim$ 0			+ 3,4
Ag^+	- 5,5	- 6,1	+ 3,2	+ 1,6

Tableau XVIII:Log $^{E}{}_{\Gamma}S_{M^+}$ pour quelques cations dans quelques solvants peu basiques.
* Dans le cas des alcalins, les résultats concernant l'acétonitrile et le nitrométhane ont été obtenus par M. L'HER à partir des potentiels de demi vague de réduction mesurés dans l'eau et le solvant (28).

On peut observer une forte solvatation de l'ion Ag^+ qui est un acide mou (101) ayant tendance à interéagir avec les triples liaisons des groupements nitriles, par formation de "liaison" d $\rightarrow \pi$ entre l'orbitale π du nitrile et l'orbitale d vide du cation Ag^+; ce résultat se retrouve dans l'acétonitrile où log $^{E}{}_{\Gamma}S_{Ag^+}$ est également fortement négatif .

Pour les ions Hg^{2+} et Hg_2^{2+} les enthalpies libres de transfert doivent être faibles particulièrement dans le cas du cation Hg_2^{2+}.

VI-2-2- Solvatation des anions (102) :

Les coefficients d'activité de transfert de quelques anions ont été déterminés à partir des constantes relatives aux complexes avec le cation Ag^+ et les halogénures. Les produits de solubilité des halogénures d'argent dans l'eau et le solvant sont reliés par la relation :

$$ {}^{S}pK_S - {}^{E}pK_S = \log {}^{E}\gamma^{S}_{X^-} + \log {}^{E}\gamma^{S}_{Ag^+} $$

On peut donc déterminer $\log {}^{E}\gamma^{S}_{X^-}$ à partir de la valeur précédemment calculée de $\log {}^{E}\gamma^{S}_{Ag^+}$.

De la même façon les coefficients d'activité de transfert des anions complexes AgX_2^- sont obtenus par la formule :

$$ \log {}^{E}\gamma^{S}_{AgX_2^-} = \log {}^{E}\beta_{21} - \log {}^{S}\beta_{21} + 2 \log {}^{E}\gamma^{S}_{X^-} + \log {}^{E}\gamma^{S}_{Ag^+} $$

Dans le cas de l'anion triiodure, nous avons déterminé son coefficient d'activité de transfert à partir de la mesure des potentiels normaux des couples I_3^-/I^- dans l'eau et l'ODPN et de la valeur de $\log {}^{E}\gamma^{S}_{I^-}$ calculée précédemment :

$$ \log {}^{E}\gamma^{S}_{I_3^-} = \frac{{}^{S}E^{o}_{I_3^-/I^-} - {}^{E}E^{o}_{I_3^-/I^-}}{0,03} + 3 \log {}^{E}\gamma^{S}_{I^-} $$

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau XIX ainsi que les valeurs obtenues dans quelques solvants peu basiques.

D'une manière générale les anions simples sont peu solvatés dans l'ODPN, le log du coefficient d'activité de transfert diminue lorsque la taille et la polarisabilité de l'anion augmentent, ces résultats sont conformes à ce qui est observé dans les autres solvants présentés dans le tableau XIX. Dans ces solvants peu donneurs de liaisons hydrogène, comme dans l'ODPN, la solvatation des anions doit être assurée par des forces de dispersion du type ion-solvant; ces forces sont de nature complexe et le mécanisme exact de leur formation est assez mal connu.

Solvant / Anions	ODPN	Acétonitrile (103)	Nitrométhane (68)	Carbonate de propylène (104)
Cl^-	$+ 7,2_6$	+ 8,9	+ 8,2	+ 8,6
Br^-	$+ 5,2_6$	+ 7,1	+ 6,2	+ 6,8
I^-	$+ 3,5_6$	+ 4,4	+ 5,3	+ 4,4
SCN^-	$+ 2,9_0$	+ 4	+ 3,8	+ 3,1
$AgCl_2^-$	+ 3,0	+ 3,7	+ 3,5	+ 3
$AgBr_2^-$	$+ 0,4_0$	+ 1,6	+ 1,5	+ 1,1
AgI_2^-	$- 1,9_0$	- 1,1	- 2,6	- 1,2
$Ag(SCN)_2^-$	$- 0,2_5$		+ 0,6	
I_3^-	$- 3,5_6$	- 5		- 1,8

Tableau XIX : Coefficients d'activité de transfert de quelques anions dans l'ODPN et quelques solvants peu basiques. (log $^{E}\Gamma^{S}_{A^-}$)

Pour ce qui est des anions complexes du type AgX_2^-, ceux-ci sont toujours plus solvatés que les anions simples dont ils dérivent; ils sont en effet plus polarisables par suite de la répartition de la charge négative sur un plus grand volume. Le cas de l'anion triiodure montre qu'il existe de très fortes interactions entre cet anion et les molécules d'ODPN, ceci est à rapprocher de la très forte stabilité du complexe triiodure.

VI-2-3- Solvatation de quelques molécules :

a) - Cas de la molécule d'iode (102) :

Il est théoriquement possible de déterminer le coefficient d'activité de transfert d'une molécule en mesurant sa solubilité dans les deux phases ou son coefficient de partage. L'iode réagissant comme nous l'avons vu précédemment sur la molécule d'ODPN il s'en suit une erreur sur ces déterminations. Nous avons donc calculé le coefficient log $^{E}\Gamma^{S}_{I_2}$ à partir des mesures des pK du

complexe I_3^- dans l'eau et l'ODPN et des valeurs des coefficients $E_{\Gamma}S_{I_3^-}$ et $E_{\Gamma}S_{I^-}$.

$$\log E_{\Gamma}S_{I_2} = {}^{S}pK - {}^{E}pK + \log E_{\Gamma}S_{I_3^-} - \log E_{\Gamma}S_{I^-}$$

Expérimentalement $\log E_{\Gamma}S_{I_2} = -2,7$.

La molécule d'iode est donc beaucoup plus solvatée dans l'ODPN que dans l'eau, résultat observé déjà dans de nombreux solvants organiques tels l'acétonitrile et le carbonate de propylène(105-104).L'iode étant d'après la classification de PEARSON (101) un acide mou devant s'associer de préférence avec la base molle de la molécule d'ODPN, c'est-à-dire l'azote du groupement nitrile, cependant dans le DMSO il semble avoir été démontré l'existence d'intéractions préférentielles entre la molécule d'iode et l'atome d'oxygène du solvant (61).

b) - Solvatation des bases et des acides :

A partir de la connaissance de ${}^{E}pK$, ${}^{S}pK$ et $\log E_{\Gamma}S_{H^+}$ il est possible de déterminer le rapport des coefficients d'activité de transfert de l'acide et de sa base conjuguée :

$$E_{K_{HA}} = {}^{S}K_{HA} \cdot \frac{E_{\Gamma}S_{H^+} \quad E_{\Gamma}S_{A^-}}{E_{\Gamma}S_{HA}}$$

d'où :

$$\log \frac{E_{\Gamma}S_{A^-}}{E_{\Gamma}S_{HA}} = {}^{S}pK_{HA} - {}^{E}pK_{HA} - \log E_{\Gamma}S_{H^+}$$

Ces expressions ont été calculées et rassemblées dans le tableau XX pour différents acides et bases titrés. Dans tous les cas $\log E_{\Gamma}S_{Base} - \log E_{\Gamma}{}_{acide}$ est positif, l'acide est donc toujours plus solvaté que sa base conjuguée. Pour les couples A^-/HA, ce résultat n'est pas étonnant si l'on se reporte à la solvatation des anions A^- qui est toujours très faible, alors que les molécules AH peuvent échanger des liaisons hydrogène avec l'ODPN. Pour les couples du type B/HB^+ les prévisions sont plus difficiles à faire, on ne dispose en effet d'aucune donnée concernant la solvatation des espèces B du type étudié, néanmoins HB^+ doit pouvoir échanger également des liaisons

Base type B	$\log \frac{E_{\Gamma}S_{B}}{E_{\Gamma}S_{HB^+}}$	$\log \frac{E_{\Gamma}S_{B}}{E_{\Gamma}S_{HB^+}}$ moyen
Ethanolamine	2,5	2,9
Diethanolamine	3,2	
Triethanolamine	3,1	
Aniline	0,3	- 0,2
NNDiethylaniline	0,5	
m Nitroaniline	- 0,5	
p Nitroaniline	- 0,7	
Méthoxy4nitro 2 aniline	- 0,6	
Butylamine	2,2	2,3
Dibutylamine	2,1	
Tributylamine	2,0	
Triethylamine	2,7	
Acide type HA	$\log \frac{E_{\Gamma}S_{A^-}}{E_{\Gamma}S_{HA}}$	$\log \frac{E_{\Gamma}S_{A^-}}{E_{\Gamma}S_{HA}}$ moyen
Benzoique	8,2	6,3
Salicylique	6,7	
Sulfurique I	5,1	
Oxalique I	5,8	
Minochloracétique	7,6	
Nitrique	5,3	
Chlorhydrique	7,3	
Picrique	4,1	

Tableau XX : Valeurs moyennes de $\log \frac{E_{\Gamma}S_{Acide}}{E_{\Gamma}S_{Base}}$ pour quelques couples acide-base.

hydrogène avec l'ODPN et par conséquent être plus solvaté que sa base conjuguée. On peut observer dans le cas des bases B que la valeur de $\log ({}^{E_T}S_B / {}^{E_T}S_{HB^+})$ est fonction du type de base étudiée; en particulier ce terme est petit et voisin de zéro dans le cas des bases de la série des anilines ce qui confirme l'hypothèse de HAMMETT ces bases peuvent donc effectivement servir pour corréler les échelles d'acidité.

Les valeurs observées pour les acides AH sont plus grandes et ne se regroupent pas de façon évidente, elles dépendent de la structure du couple acide-base, la valeur moyenne de $\log ({}^{E_T}S_{A^-} / {}^{E_T}S_{HA})$ se situe autour de 6.

VI-3- Conclusion :

Au cours de ce chapitre nous avons pu dégager les points suivants : l'ODPN est un milieu au pouvoir solvatant très limité tant vis à vis des cations que des anions, l'ion argent constitue une exception par suite d'interactions spécifiques avec le nitrile. Les molécules et les anions sont d'autant mieux solvatés qu'ils sont polarisables, ce résultat associé à la faible solvatation du proton permet de comprendre pourquoi malgré la forte constante diélectrique de l'ODPN, bon nombre d'électrolytes y sont peu dissociés, et que les seuls acides forts pouvant exister dans ce milieu sont ceux dont l'anion est volumineux et polarisable. En résumé les propriétés solvatantes de l'ODPN sont voisines de celles de l'acétonitrile.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE DU PARTAGE D'ESPECES CHIMIQUES ENTRE L'EAU SATUREE D'ODPN ET L'ODPN SATURE D'EAU EXTRACTION PAR L'ODPN

CHAPITRE 1

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MELANGES H_2O-ODPN

I-1- Diagramme de solubilité des deux cosolvants :

L'eau et l'ODPN ne sont pas miscibles en toute proportion à température ordinaire (3) , il existe une importante zone de démixtion située entre 0,018 et 0,6 en fraction molaire d'ODPN (figure 58). La miscibilité devient totale à partir de 64°C, ceci a été mis à profit dans différents brevets (106-107) pour récupérer en laboratoire l'ODPN utilisé lors de l'extraction des carbures aromatiques dans les distillats de pétroles. Cette importante lacune de miscibilité peut être exploitée pour effectuer d'autres séparations plus classiques par extraction liquide-liquide ou chromatographie liquide - liquide.

I-2- Etude de quelques grandeurs physico-chimiques des mélanges H_2O-ODPN :

Les constantes diélectriques, indices de réfraction et densité de différents mélanges situés de part et d'autre de la zone de démixtion ont été mesurés à 25°C. Tableau XXI. Nous avons également mentionné les correspondances entre fraction molaire, fraction en poids et fraction en volume.

La constante diélectrique de tous les mélanges est supérieure à 60, ce sont donc des milieux fortement dissociants, les techniques électroanalytiques classiques sont utilisables sans difficultés particulières.

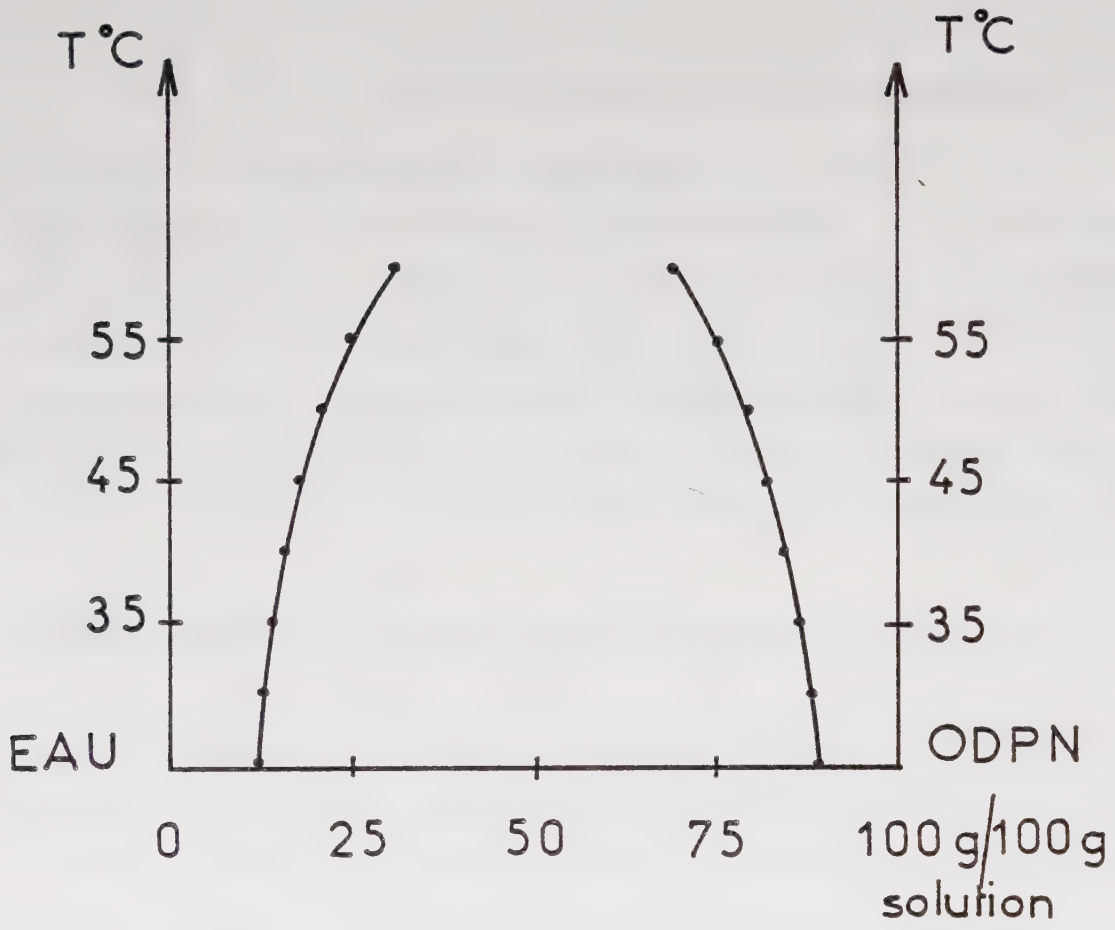


Fig. 58 : Diagramme de solubilité du binaire H_2O - ODPN

Fraction molaire X_{ODPN}	Fraction en poids W_{ODPN}	Fraction en volume V_{ODPN}	ε	n_D	d_4^{25}
0	0	0	78,54	1,3330	0,9970
0,003	0,0203	0,0194	79	1,3358	0,9987
0,006	0,0399	0,0382	78,39	1,3371	1,0003
0,009	0,0589	0,0563	78,41	1,3392	1,0017
0,012	0,0772	0,0741	78,39	1,3412	1,0031
0,015	0,0950	0,0912	78,17	1,3433	1,0044
0,60	0,912	0,908	67,55	1,4312	1,0369
0,70	0,941	0,939	67,23	1,4337	1,0382
0,80	0,965	0,960	67,03	1,4359	1,0387
0,90	0,984	0,983	66,87	1,4378	1,0405
1	1	1	66,66	1,4397	1,0410

Tableau XXI : Constante diélectrique, indice de réfraction,(mesuré par rapport à la raie D du sodium) masse volumique des mélanges eau - ODPN.

A partir de ces données, il est possible de calculer la réfraction moléculaire et la polarisation moléculaire des mélanges par les relations :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{X\,M_{ODPN} + (1 - X)\,M_{H_2O}}{d}$$

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{X\,M_{ODPN} + (1 - X)\,M_{H_2O}}{d}$$

où M_{ODPN} est la masse molaire de l'ODPN et M_{H_2O} la masse molaire de l'eau.

Il est également possible de déterminer le coefficient de Kirkwood g qui renseigne sur l'état de structuration du mélange, selon R.H. COLE et T.B. HOOVER (108), on peut écrire :

$$g = \frac{4\,\pi N\,\mu^2\,10^{-36}}{9\,kTV_M} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)^2}$$

N étant le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et V_M le volume molaire déduit des mesures de densités exprimé en ml/mole, ε_o et ε_∞ sont les constantes diélectriques à basse et haute fréquence. On peut assimiler ε_o à la constante diélectrique précédemment mesurée, ε_∞ est exprimée par la relation $\varepsilon_\infty = 1{,}1\ n^2$ (n indice de réfraction par rapport à la raie D du sodium).

μ^2 a été calculé à partir de la formule :

$$\mu^2 = \mu^2_{ODPN} X + \mu^2_{H_2O} (1-X)$$

Le moment dipolaire de l'ODPN μ_{ODPN} déterminé à dilution infinie dans le benzène selon la méthode de E.A.GUGGENHEIM (109) étant de 4,91 D*.

Nous avons pu également déterminer les volumes molaires partiels de l'eau et de l'ODPN dans les mélanges à partir de nos mesures de densité, on a par définition :

$$\bar{V}_{H_2O} = M_{H_2O} \left\{ \frac{1}{d} - W \frac{\partial \frac{1}{d}}{\partial W} \right\}$$

$$\bar{V}_{ODPN} = M_{ODPN} \left\{ \frac{1}{d} + \frac{\partial \frac{1}{d}}{\partial W} (1-W) \right\}$$

où W est la fraction en poids d'ODPN.

Si l'on peut déterminer une fonction analytique exprimant 1/d en fonction de W il est facile de calculer $\bar{V}_{H_2O}$ et $\bar{V}_{ODPN}$ pour chaque mélange ; généralement on cherche à exprimer 1/d sous la forme d'un polynome du type :

$$\frac{1}{d} = a_o + a_1 W + a_2 W^2 + \text{-------} a_n W^n$$

Pour notre part nous avons pu observer que dans les milieux riches en eau

* Nous remercions les laboratoires de Messieurs les professeurs YVERNAULT de LIMOGES et BRUN de MONTPELLIER pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de la détermination des différentes grandeurs physiques des mélanges.

et en ODPN les variations de 1/d sont des fonctions linéaires de W, ce qui permet d'exprimer facilement $(\partial\ 1/d)/(\partial W)$ et de déduire $\bar{V}_{H_2O}$ et $\bar{W}_{ODPN}$.

A partir des différents paramètres physico-chimiques déterminés il est possible de calculer quelques grandeurs d'excès par différence entre les propriétés observées et les propriétés idéales.

$$A^{EX} = A - A^{ID} = A - \{A_{ODPN} X_{ODPN} + A_{H_2O} (1-X_{ODPN}) \}$$

Nous avons ainsi déterminé les volumes molaires d'excès dans les mélanges eau-ODPN.

Ce calcul a été également effectué pour la constante diélectrique d'excès à partir de l'expression de D. DECROOCQ (110).

$$\varepsilon^{EX} = \varepsilon - \{ \varepsilon_{ODPN} Y_{ODPN} + \varepsilon_{H_2O} (1 - Y_{ODPN})\}$$

où Y_{ODPN} est la fraction en volume.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau récapitulatif XXII.

I-3- Analyse des résultats :

I-3-1- Cas des mélanges riches en eau :

Les mélanges riches en eau ont un domaine d'existence très réduit puisque deux phases apparaissent lorsque X_{ODPN} est voisine de 0,018, ceci est le signe d'une nature très différente des deux cosolvants.

Si on trace la variation du volume molaire d'excès en fonction de la fraction molaire en ODPN (fig. 59) on observe une variation linéaire et importante au regard des faibles quantités d'ODPN ajoutées; les variations sont négatives, il y a donc contraction du mélange principalement dû à la diminution du volume molaire partiel de l'ODPN dans ces mélanges, celui-ci reste d'ailleurs pratiquement constant quelle que soit la composition.

$$\bar{V}_{ODPN} - V_{ODPN} = - 4,43 \text{ ml/mole}$$

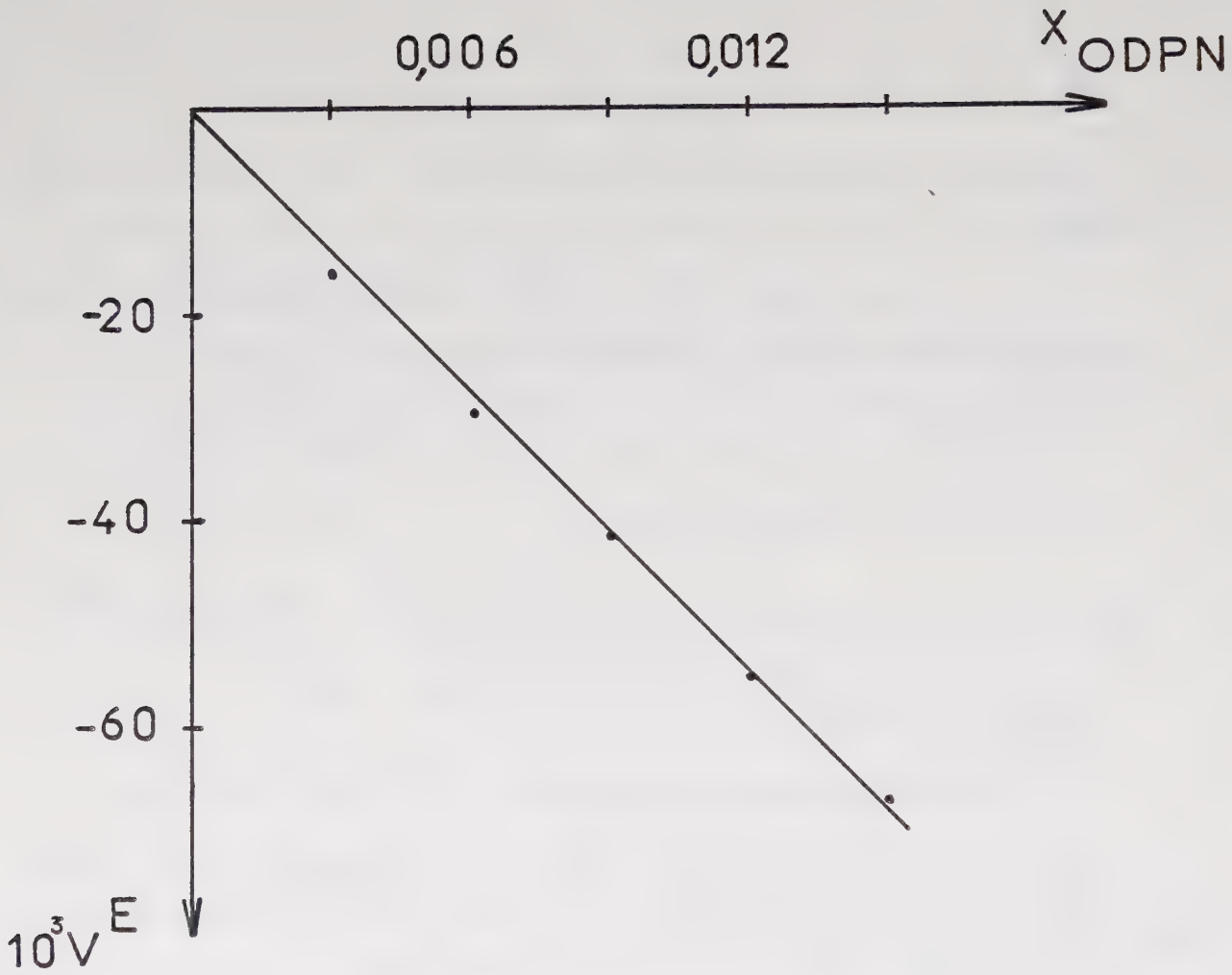


Fig. 59 : Volume molaire d'excès des mélanges H_2O - ODPN
(Cas des mélanges riches en eau).

X_{ODPN}	R cm^3	P cm^3	V_M ml/mole	$\bar{V}_{H_2O}$	$\bar{V}_{ODPN}$	V^{EX} $x10^3$	ε^{EX}	μ^2 D^2	g
0	3,7137	17,3829	18,054	18,054		-	-	3,423	2,56
0,003	3,8023	17,6633	18,341	18,051	114,680	- 16	0,69	3,485	2,56
0,006	3,8750	17,9351	18,630	18,050	114,676	- 30	0,30	3,547	2,53
0,009	3,9583	18,2152	18,922	18,052	114,687	- 41	0,54	3,609	2,52
0,012	4,0403	18,4954	19,212	18,052	114,691	- 55	0,73	3,671	2,51
0,015	4,1309	18,7746	19,504	18,054	114,703	- 66	0,72	3,733	2,49
0,6	20,3823	73,3042	78,805	18,081	119,100	+ 2	- 0,20	15,834	1,79
0,7	23,1165	84,9617	88,805	18,083	119,115	+ 8	- 0,15	17,902	1,77
0,8	25,9521	94,6007	98,903	18,082	119,108	- 1	- 0,10	19,971	1,75
0,9	28,6061	104,2639	109,016	18,083	119,120	+ 6	+ 0,01	22,040	1,74
1	31,3752	113,9106	119,116	-	119,116	-	-	24,108	1,73

Tableau XXII: Grandeurs thermodynamiques des mélanges H_2O - ODPN.

Il est difficile de tirer une conclusion sur les variations de la constante diélectrique d'excès, celle-ci est cependant positive, ce qui signifie qu'il y aurait augmentation de l'orientation des dipoles surtout au voisinage de la démixtion. L'analyse du facteur de Kirkwood pratiquement constant dans cette zone n'apporte pas de renseignements complémentaires.

La comparaison des résultats obtenus dans les mélanges eau-carbonate de propylène par J. COURTOT COUPEZ (111) montre qu'il existe de nombreuses analogies de comportement; l'ODPN et le carbonate de propylène sont de fait des solvants peu basiques de constantes diélectriques voisines et d'encombrements voisins. L'auteur conclue pour les mélanges eau-carbonate de propylène à un renforcement de la structure des mélanges dû à un accroissement de l'intensité des interactions dipolaires entre molécules de carbonate de propylène, ceci serait bien conforme à l'existence également très réduite de nos mélanges puisqu'il y a démixtion pour X = 0,018.

I-3-2- Mélanges riches en ODPN :

Comme pour les mélanges eau-carbonate de propylène (112) le domaine d'existence des mélanges eau-ODPN est plus important, la démixtion n'apparaissant que lorsque X_{ODPN} est inférieur à 0,6. Comparativement les volumes molaires d'excès sont plus faibles que dans les milieux riches en eau; les volumes molaires partiels de l'eau et de l'ODPN dans ces milieux sont voisins des volumes molaires des solvants purs et sensiblement constant quel que soit le mélange.

$$\bar{V}_{ODPN} \simeq 119,12 \qquad V_{ODPN} = 119,12$$

$$\bar{V}_{H_2O} \simeq 18,08 \qquad V_{H_2O} = 18,05$$

Ces faibles variations des volumes molaires d'excès sont le signe qu'il existe peu d'interactions entre les divers constituants du mélange.

La constante diélectrique d'excès est faible et négative surtout au voisinage de la démixtion, les dipoles sont donc moins orientés que dans les milieux riches en eau, ceci semble confirmé par la diminution du

coefficient de Kirkwood dans les milieux riches en ODPN. La valeur de ce dernier dans l'ODPN pur semble cependant suffisamment positive pour envisager un certain degré d'association des molécules d'ODPN par interaction dipole dipole conformément au fort moment dipolaire de ce solvant.

La mesure d'autres grandeurs thermodynamiques telles les enthalpies de mélange et les entropies de mélange ainsi que les fonctions d'excès correspondantes permettrait de mieux préciser les modifications structurales des deux cosolvants dans leur mélange.

CHAPITRE II
PROPRIETES SOLVATANTES DES MELANGES H_2O-ODPN

II-1- Rappel concernant la solvatation d'espèce ionique dans les mélanges H_2O-ODPN:

Les résultats que nous présentons dans ce chapitre ont été déterminés en utilisant l'hypothèse de Strehlow relative au couple ferrocène-ferricinium, les réserves que nous avons déjà faites sont donc maintenues, néanmoins comme nous le verrons la cohérence des résultats et les prévisions fructueuses auxquelles elles peuvent conduire s'avèrent vérifiées par l'expérience et nous pensons qu'elles conservent un intérêt certain.

II-1-1- Cas du cation Ag^+ et du proton :

Au cours d'un précédent travail D. de BARROS (113) a montré que la solvatation du cation Ag^+ augmentait lorsque l'on ajoute de l'ODPN à l'eau, ce résultat était attendu puisque les groupements nitriles sont connus pour donner des interactions fortes avec le cation Ag^+ (101). Dans le cas des mélanges riches en ODPN par contre la solvatation du cation Ag^+ diminue légèrement lorsque l'on ajoute de l'eau.

Dans le cas du proton B. CASTELAS (114) a montré que la solvatation du proton augmente considérablement dès l'ajout d'eau à l'ODPN en raison de la plus grande basicité de l'eau. Pour les milieux riches en eau la solvatation du proton varie peu avec l'ajout d'ODPN. Ces résultats sont identiques à ceux observés dans les mélanges eau - acétonitrile (115) ou eau - carbonate de propylène (100), la solvatation du proton s'effectuant par l'eau sauf au voisinage du solvant pur.

II-1-2- Cas des anions halogénures :

A partir de la mesure des produits de solubilité des halogénures d'argent dans les mélanges H_2O-ODPN, D. de BARROS a pu déterminer les coefficients d'activité de transfert des halogénures dans tous les milieux. Nous rappellerons donc simplement les principaux résultats obtenus (102) figure 60.

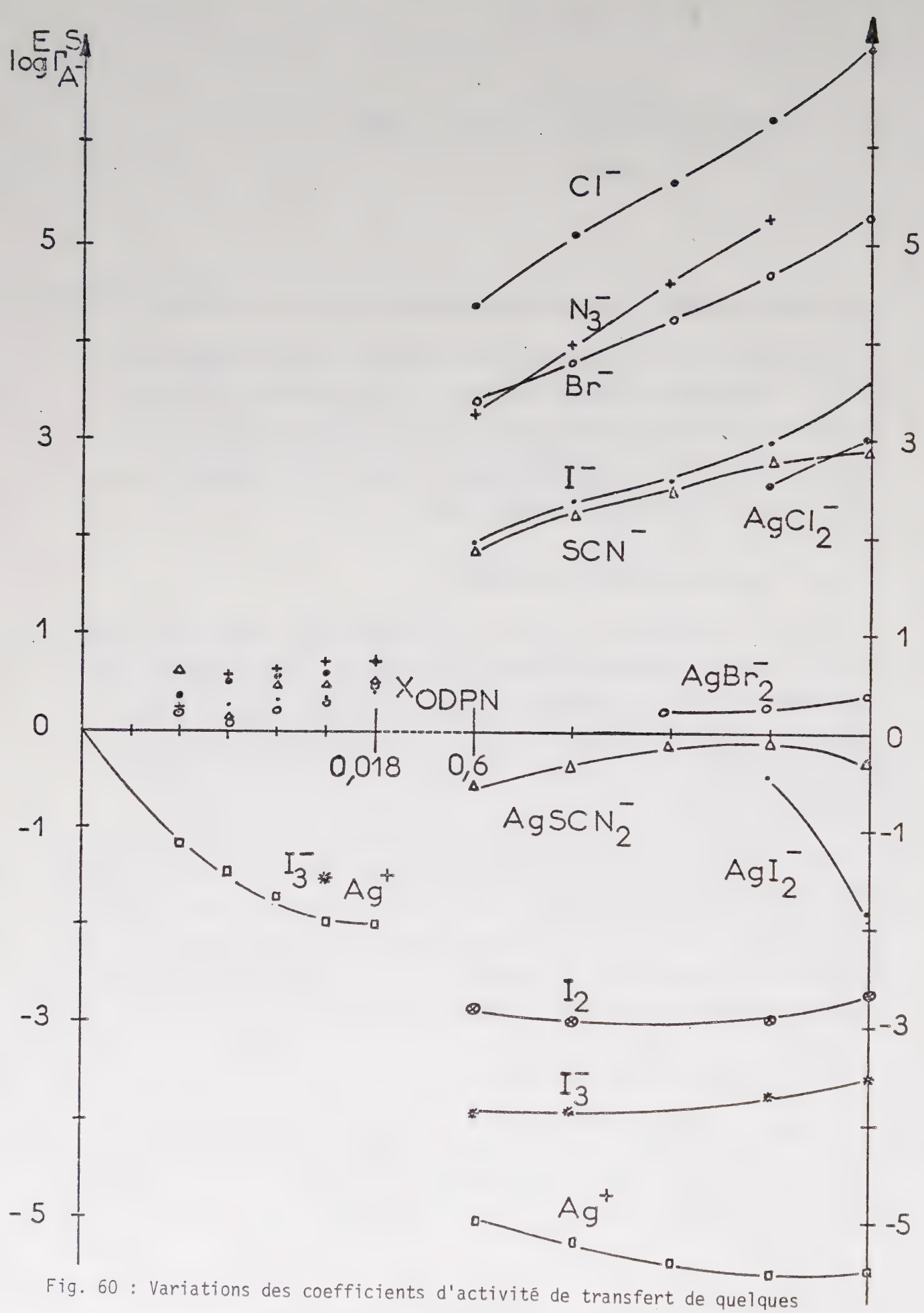


Fig. 60 : Variations des coefficients d'activité de transfert de quelques espèces dans les mélanges H_2O - ODPN.

Dans les milieux riches en eau la solvatation des anions varie peu, ils sont légèrement moins solvatés que dans l'eau.

Dans les milieux riches en ODPN la solvatation des anions augmente lorsque l'on ajoute de l'eau par formation de liaisons hydrogène. Comme dans l'ODPN pur, la solvatation est d'autant plus importante que l'anion est polarisable.

$$\log {}^{E_{\Gamma}S}_{Cl^-} > \log {}^{E_{\Gamma}S}_{Br^-} > \log {}^{E_{\Gamma}S}_{SCN^-} \simeq \log {}^{E_{\Gamma}S}_{I^-}$$

II-2- Détermination des coefficients d'activité de transfert de la molécule d'iode et du complexe triiodure :

Comme nous l'avons vu dans le cas de l'ODPN, la connaissance des potentiels normaux des systèmes I^-/I^-_3, I_3^-/I_2 et du coefficient d'activité de transfert de l'anion I^- dans tous les milieux permet de calculer $\log {}^{E_{\Gamma}S}_{I_3^-}$ et $\log {}^{E_{\Gamma}S}_{I_2}$. Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau XXIII. Les milieux très riches en eau n'ont pu être étudiés par suite de la trop faible solubilité de l'iode.

X_{ODPN}	0	0,015	0,6	0,7	0,9	1
$I_3^-/I^-(V)$	0,153	0,082	- 0,136	- 0,171	- 0,221	- 0,278
$I_3^-/I_2(V)$	0,398		0,391	0,379	0,371	0,382
$pK_{I_3^-}$	$2,9_0$		$5,8_6$	$6,1_1$	$6,5_8$	$7,3_3$
$\log {}^{E_{\Gamma}S}_{I_3^-}$	0	- 1,47	- 3,93	- 3,90	- 3,76	- 3,56
$\log {}^{E_{\Gamma}S}_{I_2}$	0		- 2,87	- 2,99	- 2,97	- 2,72

Tableau XXIII: Potentiels normaux des couples I_3^-/I_2 et I_3^-/I^-. pK du complexe I_3^-. Coefficient d'activité de transfert de I_3^- et I_2 (référence Fc/Fc^+)

Le complexe triiodure et la molécule d'iode sont beaucoup plus solvatés dans les milieux riches en ODPN que dans l'eau, l'addition d'eau à l'ODPN modifie peu le pouvoir solvatant du milieu pour ces deux espèces. Dans le cas des milieux riches en eau l'addition d'ODPN augmente la solvatation de l'anion I_3^-; ces résultats sont conformes à ceux observés dans les mélanges

carbonate de propylène-eau (104), l'addition du solvant organique favorisant la solvatation des espèces anionique ou moléculaire très polarisables.

II-3- Conclusion :

Les résultats concernant la solvatation dans les mélanges H_2O-ODPN montrent que les propriétés sont très différentes dans les milieux riches en eau et les milieux riches en ODPN, par ailleurs la simple connaissance du comportement des solutés dans les deux cosolvants n'est pas suffisante pour interpréter les résultats obtenus, cela justifie l'étude qui en a été faite.

En particulier dans les deux milieux se séparant à la démixtion et qui nous intéressent plus particulièrement en extraction on peut observer que les anions ont des coefficients d'activité de transfert quasi identiques dans la phase riche en eau et très différents dans la phase riche en ODPN; ce résultat nous semble important, nous montrerons dans les prochains chapitres comment ceci peut être mis à profit pour modifier le partage de certaines espèces entre les deux phases.

CHAPITRE III

L'OXYDIPROPIONITRILE SOLVANT UTILISABLE EN EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

J. COURTOT COUPEZ a déjà montré dans le cas du système eau-carbonate de propylène l'intérêt que l'on peut tirer des données concernant la solvatation des espèces pour orienter les séparations par extraction (104). Le but que nous poursuivons ici est identique et nous tenterons d'appliquer ce raisonnement au système eau-ODPN qui présente certaines analogies avec le binaire H_2O-Carbonate de propylène; en particulier dans chacune de ces deux séries de mélanges les constantes diélectriques sont élevées, on peut donc extraire certaines espèces à l'état d'ions ce qui constitue une différence par rapport aux solvants utilisés classiquement (CCl_4 ou $CHCl_3$) où n'existent en solution que les paires d'ions.

Nous présentons au cours de ce travail quelques résultats concernant l'échange de proton dans la phase riche en ODPN de manière à pouvoir disposer de quelques tampons utilisables en extraction. Ensuite nous abordons le partage de différents acides et bases entre les deux milieux et étudions l'importance des effets de sels sur leur coefficient de distribution. Pour terminer nous donnerons un exemple d'extraction de complexe cationique en phase aqueuse par l'ODPN permettant de vérifier expérimentalement les précisions qui peuvent être effectuées.

III-1- Echelle d'acidité dans les deux zones de démixtion :

Une échelle d'acidité dans les deux zones de démixtion a été établie par B. CASTELAS (116) au laboratoire en utilisant l'électrode à hydrogène et l'électrode de verre qui sont indicatrices du pH dans ces deux milieux. Nous rassemblons dans le tableau XXIV les valeurs de pK pour quelques couples acide base dans l'ODPN saturé d'eau.

Couples HA/A^-	pK_{ODPN}	pK_{H_2O}	ΔpK
Acide perchlorique	Fort	Fort	
Acide chlorhydrique	Fort	Fort	
Acide nitrique	Fort	Fort	
Acide sulfurique (I)	Fort	Fort	
Acide sulfurique (II)	5,6	1,9	3,7
Acide picrique	Fort	0,3	
Acide oxalique (I)	4,4	1,3	3,1
Acide salicylique	6	3	3
Acide benzoïque	8,6	4,2	4,4
Couples HB^+/B			
Hydroxy-8-quinoléïne	4,5	4,9	-0,4
1-10-phénanthroline	5,3	4,9	+0,4
Dipyridyle	4,5	4,4	+0,1
Ammoniaque	9,7	9,2	+0,5
Pyridine	4,9	5,2	-0,3
Aniline	4	4,6	-0,6
NN-Diethylaniline	5,6	6,5	-0,9
Butylamine*	9,9	10,6	-0,7

Tableau XXIV : pK de quelques couples acide base dans l'ODPN saturé d'eau ($X_{ODPN} = 0,6$)

* Valeur approximative par suite de la décomposition du solvant.

On peut observer que les acides forts dans l'eau sont également totalement dissociés dans l'ODPN saturé d'eau, les acides faibles HA voient leurs pK_{HA} augmenter d'environ 3,5 unités ce qui ne peut être attribué qu'à une faible

solvatation des anions A^- dans le milieu organique. Pour le cas des couples B/HB^+ la force de l'acide HB^+ est peu modifiée par rapport à l'eau.

L'ensemble de ces résultatsest à rapprocher de ceux publiés par J. COURTOT COUPEZ (117) dans le carbonate de propylène saturé d'eau.

Nous n'avons pas reporté les valeurs des pK dans la zone de démixtion riche en eau, les valeurs étant pratiquement identiques à celles mesurées dans l'eau que ce soit pour les couples A^-/HA ou B/HB^+. Ce résultat est logique pour les acides AH puisque l'on a vu que les anions sont solvatés de façon quasi identique dans l'eau et ce milieu et que le proton solvaté se trouve sous forme H_3O^+.

III-2- Extraction des acides et des bases par l'ODPN :

III-2-1- Détermination des coefficients de distribution de quelques acides :

a) - Mode opératoire :

Nous avons déterminé le coefficient de distribution de quelques acides du type HA entre l'eau saturée d'ODPN et l'ODPN saturé d'eau :

$$K_D = \frac{[HA]_S}{[HA]_E} \text{ à l'équilibre}$$

Dix millilitres d'ODPN saturé d'eau sont agités avec 10 ml d'eau saturée d'ODPN contenant l'acide à la concentration 0,1 M; après séparation des deux phases une aliquote de 2 ml de chacune de celles-ci est diluée dans l'eau et dosée au pH mètre par la soude 0,1 M. Le rapport des valeurs de titrant versé permet la détermination de K_D et leur somme le taux de recouvrement de l'acide initial.

b) - Résultats expérimentaux :

Nous avons rassemblé dans le tableau XXV les coefficients de distribution des différents acides ainsi que leur taux de recouvrement.

Acide	$\log K_D = \log \frac{[HA]_S}{[HA]_E}$	Taux de recouvrement %
Perchlorique	- 0,18	98,7
Nitrique	- 1,11	97
Chlorhydrique	- 1,71	97
Sulfurique	- 1,68	99
Picrique	+ 0,51	97
Acétique	- 0,23	97
Monochloracétique	- 0,36	99
Trichloracétique	- 0,06	99
Phosphorique	- 1,83	98

Tableau XXV : Extraction de quelques acides par l'ODPN

Dans le cas des acides perchlorique, nitrique, chlorhydrique, sulfurique qui sont totalement dissociés dans les deux phases on peut remarquer que le coefficient de distribution dépend de l'anion de l'acide,on à la séquence suivante :

$$HClO_4 > HNO_3 > H_2SO_4 > HCl$$

Les acides sont d'autant plus extraits que l'anion présente d'affinité pour la phase organique, on retrouve donc les résultats prévus à partir de la détermination des coefficients d'activité de transfert qui indiquent une solvatation préférentielle des gros anions. Ceci est confirmé par le comportement de l'acide picrique qui est le plus extrait de tous, l'anion picrate très volumineux et polarisable doit présenter une forte affinité pour la phase organique. Au cours de l'étude de l'extraction des acides par le carbonate de propylène saturé d'eau J. COURTOT COUPEZ est arrivée à des résultats tout à fait similaires (118).

Les acides peu dissociés dans les deux phases sont extraits à l'état de molécule,le coefficient de distribution caractérise leur affinité pour chacune d'elle. Ils ont plus d'affinité pour l'eau mais le pourcentage d'acide extrait par la phase organique est loin d'être négligeable.

III-2-2- Déplacement des équilibres d'extraction des acides forts par effet de sels :

Puisque les acides sont totalement dissociés dans les deux phases on peut écrire l'équilibre d'extraction symboliquement par :

$$H^+_E + A^-_E \rightleftharpoons H^+_S + A^-_S$$

Si on associe à un acide un sel dont l'anion est commun avec celui de l'acide, il peut y avoir compétition entre l'extraction du sel et celle de l'acide selon l'affinité respective des cations pour l'une ou l'autre des deux phases, il en découle une modification du rendement de l'extraction de l'acide.

Dans le tableau suivant nous avons reporté les résultats obtenus dans le cas des différents acides forts étudiés seulset en présence de divers électrolytes. Nous opérons toujours à concentration saline constante de manière à conserver les coefficients d'activité identiques dans tous les cas.

Acide	Sel	Rendement %
HCl 0,1	-	2
HCl 0,01	Bu_4 NCl 0,1	3,5
HCl 0,01	Na Cl 0,1	3,5
HNO_3 0,1	-	7
HNO_3 0,01	Na NO_3 0,1	12,5
$HClO_4$ 0,1	-	39
$HClO_4$ 0,01	Et_4 $NClO_4$ 0,1	20
$HClO_4$ 0,01	Na ClO_4 0,1	51

Tableau XXVI: Effet de la présence de cation sur le rendement d'extraction des acides forts.

Le comportement des trois acides en présence de cation est très différent, dans le cas de l'acide chlorhydrique dont l'anion est très peu solvaté par

la phase organique il n'y a pratiquement pas de variation du rendement. Pour l'acide nitrique on constate une légère augmentation du rendement en présence d'ion Na^+. C'est avec l'acide perchlorique que les effets sont les plus démonstratifs, le rendement diminue de 39 % à 20 % en présence d'ions Et_4N^+ et augmente à 51 % en présence d'ions Na^+. La diminution du rendement d'extraction de $HClO_4$ en présence du cation Et_4N^+ ne peut s'expliquer que par l'extraction préférentielle du perchlorate de tétraéthylammonium. Nous pensons que cela constitue une vérification expérimentale que la solvatation par la phase organique de l'ion Et_4N^+ est supérieure à celle de l'ion H^+. Au contraire, en présence d'ions Na^+ mieux solvatés par l'eau, il y a exaltation du rendement d'extraction de $HClO_4$. Ceci n'a pas lieu avec l'acide chlorhydrique par suite de la trop faible solvatation de l'anion chlorure qui ne peut être extrait quèlles que soient les conditions imposées.

Remarque : Au cours de la rédaction de ce travail l'étude de la solvatation des cations dans la phase riche en ODPN n'avait pas été abordée dans le détail, il semble cependant que les manipulations d'extraction effectuées précédemment confirment les premiers résultats relatifs aux coefficients de transfert des ions sodium, ceux-ci ont beaucoup plus d'affinité pour la phase riche en eau que pour la phase riche en ODPN ; ce qui est d'ailleurs en bon accord avec ce que nous avons trouvé pour le solvant pur.

III-2-3- Conséquences sur l'extraction des substances tampons :

Au cours d'une extraction on est amené à tamponner le milieu à l'aide des couples acides bases A^-/HA ou B/HB^+, il est donc nécessaire d'étudier le comportement des cations associés à A^- et des anions associés à HB^+ au cours du processus d'extraction.

a) - Extraction des bases A^- :

Nous présentons les résultats obtenus dans le cas des ions acétate, chloracétate, trichloracétate associé au cation Na^+.

Base 0,1 M	Rendement %
Acétate de sodium	≃ 0
Monochloracétate de sodium	≃ 0
Trichloracétate de sodium	4

Tableau XXVII : Rendement d'extraction de quelques bases A^-

Les acétate et monochloracétate de sodium ne sont pas extraits par la phase organique; les ions acétate et monochloracétate sont donc très peu solvatés par la phase organique, l'ion trichloracétate plus volumineux est légèrement extrait. On peut donc conclure que le niveau d'acidité imposé par ces bases dans la phase aqueuse ne varie pas au cours du processus d'extraction.

b) - Extraction des acides HB^+ :

L'extraction de l'ion NH_4^+ dépend de l'anion qui lui est associé, le chlorure d'ammonium est extrait avec un rendement voisin de 0 %, celui-ci augmente légèrement dans le cas du nitrate d'ammonium où il est voisin de 5 % par contre dans le cas du perchlorate d'ammonium le rendement d'extraction atteint 15 %. Ces résultats sont bien conformes aux coefficients d'activité de transfert des ions Cl^-, NO_3^- et ClO_4 précédemment déterminés.

c) - Extraction des solutions tampons :

Différents réactifs tampons A^-/HA et HB^+/B ont été extraits et les concentrations en bases et en acides à l'équilibre dans les deux phases déterminées.

Tampon	Rendement extraction de l'acide	Rendement extraction de la base
CH_3COOH 0,1 M $CH_3COO^-Na^+$ 0,1 M	35 %	0 %
NH_3 0,1 M NH_4Cl 0,1 M	0 %	10 %

Tableau XXVIII : Extraction de quelques reactifs tampons.

Dans le cas du tampon acétique le pH initial de la phase aqueuse est de 4,7 initialement, en fin d'extraction il est voisin de 4,9. Pour le tampon ammoniaque - ammonium les valeurs sont respectivement 9,2 et 9,15 ; le pH du milieu est sensiblement maintenu constant au cours de l'extraction. Ces

Milieux tampons	Selsajoutés 0,1 M	pH de la phase riche en eau	R %
$HClO_4$ 0,1	—	1	98 %
$HClO_4$ 0,01	Et_4NClO_4	2,1	94 %
$HClO_4$ 0,01	$NaClO_4$	2,1	94 %
HCl 0,1	—	1	59 %
HCl 0,01	Bu_4N Cl	2,1	12 %
HCl 0,01	Et_4N ClO_4	2,1	26 %
HCl 0,01	Na Cl	2,1	68 %
HNO_3 0,1	—	1	87 %
HNO_3 0,01	$NaNO_3$	2,1	91 %
CH_2ClCO_2H/CH_2ClCO_2Na 0,1	—	2,8	71 %
CH_2ClCO_2H/CH_2ClCO_2Na 0,01	$NaClO_4$	2,8	98 %
CH_2ClCO_2H/CH_2ClCO_2Na 0,01	NaCl	2,8	80 %
CH_3CO_2H/CH_3CO_2Na 0,1	—	4,7	83 %
CH_3CO_2H/CH_3CO_2Na 0,01	$NaClO_4$	4,7	98 %
CH_2CO_2H/CH_3CO_2Na 0,01	NaCl	4,7	82 %
NH_3/NH_4Cl 0,1	—	9,2	90 %
NH_3/NH_4Cl 0,01	Bu_4NCl	9,2	84 %
NH_3/NH_4Cl 0,01	NaCl	9,2	95 %
NH_3/NH_4NO_3 0,1	—	9,2	89 %

Tableau XXIX : Extraction de la 1-10-phenanthroline 10^{-3}M
(on peut utilement comparer ces résultats à ceux publiés dans les mélanges eau-carbonate de propylène par J. COURTOT COUPEZ et collaborateurs)

tampons sont donc utilisables pour fixer l'acidité de la phase aqueuse. Cependant il sera préférable de saturer la phase organique avec la solution aqueuse tamponnée avant l'extraction surtout si l'acide et la base utilisés possèdent une affinité notable pour la phase organique.

III-3- Extraction d'un chelatant : la 1-10-phenanthroline :

III-3-1- Etude de l'influence du pH de la phase aqueuse :

La 1-10 phenanthroline à un pK_{HB^+} de 4,9 en phase aqueuse (66) et de 5,3 dans l'ODPN saturé d'eau, selon le pH imposé elle sera extraite à l'état de molécule ou d'ion oph^+; dans ce dernier cas la nature du contre ion associé doit conditionner le rendement d'extraction selon les prévisions que nous avons pu effectuer concernant la solvatation des anions. Au contraire pour les pH où l'extraction de la 1-10 phenanthroline s'effectue à l'état de molécule, les effets d'ions doivent être négligeables.

Dans le tableau XXIX nous reportons les résultats obtenus dans des milieux d'acidité variable.

En milieu basique (tampon NH_3/NH_4^+) le rendement est élevé et peu sensible à l'anion associé au cation NH_4^+, la 1-10-phenanthroline est extraite à l'état de molécule.

En milieu acide le rendement dépend fortement de l'acide utilisé pour imposer le pH, avec l'acide perchlorique le rendement est élevé, il diminue en présence d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, l'anion perchlorate volumineux et polarisable facilite l'extraction de l'ion la 1-10-phenanthrolinium.

III-3-2- Modification du rendement d'extraction de la 1-10 phenanthroline en présence de sels :

Le pH étant fixé nous avons étudié l'influence de divers cations et anions en solution sur le rendement d'extraction de la 1-10-phenanthroline. La force ionique totale est fixée à 0,1 M. L'analyse des résultats du tableau XXIX montre que lorsque l'acide perchlorique impose le pH , les effets de sels sont peu

prononcés, les ions Et_4N^+ ou Na^+ ne perturbent pas l'extraction du perchlorate de 1-10-phenanthrolinium.

En milieu acide chlorhydrique la présence d'ion Bu_4N^+ diminue fortement le rendement d'extraction du chlorure de 1-10-phenanthrolinium au profit du chlorure de tétrabutylammonium, la présence d'un petit cation Na^+ peu solvaté par la phase organique renforce au contraire l'extraction du chlorure de 1-10 phenanthrolinium.

En milieu acide nitrique les résultats sont identiques mais les variations de rendement observées sont plus faibles qu'en milieu chlorhydrique à cause de la plus forte solvatation de l'ion nitrate par la phase organique.

Lorsque l'on utilise un tampon pour fixer le pH le rendement va dépendre de l'anion du sel ajouté si celui-ci présente un cation commun avec celui de la base; ainsi en milieu tampon chloracétique la 1-10 phénanthroline s'extrait à l'état de chloracétate de 1-10 phenanthrolinium, l'addition d'ion perchlorate favorise l'extraction qui s'effectue sous forme de perchlorate de 1-10 phénanthrolinium à cause de la bonne solvatation par la phase organique de l'ion perchlorate.

Pour des tampons imposant un pH plus élevé et supérieur au pK de la 1-10 phénanthroline on observe des effets de sels beaucoup plus faibles, l'extraction s'effectuant alors à l'état de molécule neutre.

Remarque : L'incidence de la présence de cations ou d'anions sur le rendement des extractions constitue une bonne vérification des résultats concernant la solvatation des ions dans les deux phases se séparant à la démixtion déduit de l'hypothèse de Strehlow. On peut constater qu'il est possible à partir des données concernant les coefficients d'activité de transfert des ions d'orienter la recherche des conditions optimales d'extraction.

III-4- Application à l'extraction de complexes cationiques en phase aqueuse :

Nous présenterons l'extraction de trois complexes du fer II avec la 1-10-phenanthroline , le dipyridyle et le tripyridyle-sim-triazine. Nous avons pu constater expérimentalement que ces trois complexes sont extraits

par l'ODPN pour des pH de la phase aqueuse compris entre 3 et 9; au-dessous de 3 la formation du complexe est défavorisée par suite de l'apparition des espèces protonnées des chelatants. Nous opérons ici en milieu tampon acétique à pH 4,7.

Puisque les deux phases apparaissant à la démixtion sont dissociantes on peut schématiser l'équilibre d'extraction selon :

$$Fe^{2+}_{aq} + 2\,A^-_{aq} + n\,X_{ODPN} \rightarrow Fe(X)^{2+}_{n\,ODPN} + 2\,A^-_{ODPN}$$

L'extraction du complexe cationique s'accompagne du passage d'anions en phase organique en proportion équivalente.

A partir des coefficients d'activité de transfert des différents anions déterminés selon Strehlow on peut prévoir les conditions les plus favorables à l'extraction. Celle-ci sera d'autant plus quantitative que l'anion associé au complexe cationique extrait sera plus solvaté par la phase organique. On est donc amené à prévoir que l'extraction sera plus quantitative en milieu perchlorate ou iodure qu'en milieu bromure ou chlorure, ces deux derniers anions étant très peu solvatés pour la phase organique.

Comme le montrent les résultats obtenus dans le tableau XXX ces prévisions sont très bien vérifiées.

Electrolyte en phase aqueuse	$Fe(TPTZ)_n^{2+}$	R % $Fe(Dip)_n^{2+}$	$Fe(oph)_n^{2+}$
KNO_3 $5\ 10^{-2}$	100	100	100
$KClO_4$ $5\ 10^{-2}$	100	100	100
KI $5\ 10^{-2}$	95	92	100
KBr $5\ 10^{-2}$	77	89	—
KCl $5\ 10^{-2}$	57	53	95
KCl $5\ 10^{-2}$ + $KClO_4$ $3\ 10^{-3}$	100	100	100

Tableau XXX: Extraction de complexes cationiques par l'ODPN en milieu tampon acétique pH 4,7.

Il est possible de rendre quantitative l'extraction en milieu chlorure en ajoutant en petite quantité un anion bien solvaté comme le perchlorate prouvant ainsi que la réaction :

$$Fe^{2+}_{aq} + 2\ ClO_4^-{}_{aq} + n\ X_{ODPN} \rightarrow Fe\ (X)^{2+}_{n\ ODPN} + 2\ ClO_4^-{}_{ODPN}$$

s'effectue préférentiellement à :

$$Fe^{2+}_{aq} + 2\ Cl^-_{aq} + n\ X_{ODPN} \rightarrow Fe(X)^{2+}_{ODPN} + 2\ Cl^-_{ODPN}$$

L'action des cations sur les rendements d'extraction qui n'a pas été étudiée ici en détail est également prévisible, en particulier l'addition d'un cation Et_4N^+ ou Bu_4N^+ ayant une bonne affinité pour la phase organique diminuera le rendement de l'extraction du complexe du fer (II) au profit de l'ammonium quaternaire. Ceci a bien été vérifié dans le cas des mélanges eau-carbonate de propylène (119).

III-5- Conclusion :

L'ODPN est un solvant utilisable en extraction liquide-liquide ; à la différence des solvants inertes tels CCl_4 ou $CHCl_3$, il présente une forte constante diélectrique, les ions peuvent donc exister dans la phase organique. Les résultats obtenus permettent d'observer que l'on peut modifier les rendements d'extraction des espèces ioniques en utilisant un contre ion approprié, cela constitue un facteur supplémentaire de sélectivité. Les conditions optimales d'extraction peuvent être définies à partir de la connaissance des coefficients d'activité de transfert des espèces impliquées dans le processus étudié.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de la première partie de cette étude consacrée à l'ODPN pur, nous avons pu mettre au point une méthode de synthèse et de purification de l'ODPN qui s'est avérée indispensable pour l'ensemble de notre travail.

L'étude de la conductivité de quelques sels dans l'ODPN montre que l'on peut disposer d'électrolytes totalement dissociés pouvant servir de sel de fond en électrochimie.

Les domaines d'électroactivité accessibles à différentes électrodes en présence de divers électrolytes montrent que l'ODPN est à la fois difficilement réductible et oxydable en particulier lorsque l'on utilise une électrode de platine poli on dispose de plus de 6,5 V.

Différents systèmes oxydo-réducteurs simples ont été étudiés notamment la réduction des ions alcalins à l'électrode à gouttesde mercure ainsi que les systèmes de l'iode et du mercure à l'électrode tournante de platine poli.

L'étude des réactions chimiques de formation de complexe dans l'ODPN nous a permis de calculer les constantes de formation des halogénures d'argent et de quelques complexes halogénés du mercure. A partir de la connaissance des constantes d'équilibres des complexes et des potentiels normaux des systèmes nous avons pu déterminer les coefficients d'activité de transfert de quelques espèces, d'où il ressort que l'ODPN possède un pouvoir solvatant très limité tant vis à vis des cations que des anions; en règle générale toutes les espèces sont d'autant plus solvatées qu'elles sont volumineuses et polarisables. Les résultats obtenus présentent de grandes analogies avec ceux publiés dans les solvants tel l'acétonitrile, le carbonate de propylène, le nitrométhane.

Dans ce milieu nous avons pu montrer que les équilibres acides bases sont perturbés par des réactions d'homoconjugaison dont il faut tenir compte pour interpréter l'allure des courbes de titrage. Ces phénomènes sont dus à

la très faible solvatation des anions par l'ODPN et au caractère peu basique de cette molécule. De même à cause des différences sensibles de solvatation des anions par l'ODPN, les acides totalement dissociés dans l'eau ne le sont que partiellement dans l'ODPN; on peut alors distinguer les différentes acidités par titrage dans l'ODPN. Le caractère peu basique de la molécule du solvant permet d'atteindre des niveaux d'acidité plus élevés que dans l'eau permettant ainsi le titrage de bases relativement faibles.

Au cours de la seconde partie consacrée aux mélanges H_2O-ODPN, nous avons pu montrer que l'on peut tirer partie des données concernant la solvatation très différente des espèces dans les deux zones de démixtion pour orienter le partage de divers solutés. Ainsi les gros anions ayant plus d'affinité pour l'ODPN que les petits, il est possible d'augmenter ou de diminuer le rendement de l'extraction de complexes cationiques en changeant le contre ion associé ; ceci permet de disposer d'un facteur supplémentaire de sélectivité pour effectuer des séparations.

En définitive l'ODPN pur s'apparente beaucoup à l'acétonitrile, particulièrement pour les réactions acide base et il peut le remplacer dans de nombreux cas car il présente sur celui-ci l'avantage d'être peu volatil et par conséquent non toxique à respirer.

L'utilisation du couple H_2O-ODPN en extraction s'apparente à celle du couple H_2O-Carbonate de propylène. Ces systèmes mettent en présence des phases liquides fortement dissociantes permettant la mise en œuvre de techniques analytiques électrochimiques. Ils présentent également sur les systèmes classiques H_2O-CCl_4 ou H_2O-$CHCl_3$ l'avantage d'être non toxiques.

- ANNEXE I -

Matériel et réactif

I - Produits et réactifs :

Les produits les plus courants proviennent des établissements Prolabo, les sels d'ammoniums quaternaires sont des produits K et K ou Carlo Erba, ils ont été déshydratés avant utilisation dans le solvant pur.

- Thiocyanate de tetrabutylammonium : ce composé est préparé par précipitation à partir du thiocyanate de potassium et de chlorure de tétrabutylammonium dissous dans l'éthanol absolu, il se forme alors du chlorure de potassium qui est éliminé par filtration. Au refroidissement, on obtient un composé très hygroscopique que l'on recristallise dans l'éthanol absolu.

- Picrate de ferricinium : ce composé a été préparé par oxydation du ferrocène par la benzoquinone en présence d'acide picrique selon la méthode décrite par I.M. KOLTHOFF et F.G. THOMAS (40).

- Mélange de solvants :les différents mélanges sont préparés à partir d'ODPN chromatographié sur alumine et d'eau permutée par pesée des quantités nécessaires.

II - Matériel :

- Potentiométrie: nous avons utilisé un millivoltmètre type S 6 Tacussel permettant de mesurer les potentiels à $\pm$ 0,5 mV.

- Conductimètre : nous avons utilisé un conductimètre CD 7 Tacussel.

- Voltampérométrie:les courbes intensité potentiel ont été tracées à l'aide du montage à trois électrodes reliées à un tiroir Tacussel Typol faisant office de potentiostat couplé à un enregistreur EPL 2 B Tacussel. Vitesse de polarisation : 150 mV/mn.
Vitesse de rotation de l'électrode tournante : 600trs/mn.
Dans le cas de la polarographie à tension sinusoïdale surimposée nous avons utilisé une unité d'adaptation Adapal couplée au tiroir Typol.

- Electrodes :

- Electrodes indicatrices : pour le tracé des courbes intensité potentiel nous avons utilisé des électrodes à disque d'argent ou de platine de diamètre 0,8 mm ; dans le cas de l'électrode de graphite celui-ci est de 3 mm.

En polarographie nous avons utilisé un capillaire Méthrom du type B400 et la hauteur de la colonne de mercure était de 40 cm.

Pour la potentiométrie, nous avons employé des électrodes classiques de platine ou d'argent Tacussel. L'électrode de verre est du type TB-10-HS Tacussel.

- Electrode de référence : elle a déjà été décrite dans le texte, on peut souligner que dans le cas des milieux riches en eau, la force ionique est imposée par KNO_3 0,1 M ; dans les milieux riches en ODPN par Bu_4NClO_4 0,1 M pour des raisons de solubilité.

- Spectrophotométrie : les mesures des densités optiques en analyse par extraction ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre mono faisceau Jean et Constant.

- Mesure de densité : la mesure de la densité des mélanges a été réalisée à l'aide d'un appareil automatique à diapason. Les constantes diélectriques ont été déterminées avec un pont de capacité automatique Hewlett Packard 4270 A équipé d'une cellule Ferisol type C5601.

Les indices de réfraction ont été mesurés au moyen d'un réfractomètre d'Abbe.

- Régulation des températures: toutes nos mesures ont été réalisées dans des cellules à double parois thermostatées à 25°C par circulation d'eau, la température était régulée par un thermostat LAUDA K.

¥ Nous remercions le Laboratoire de Monsieur le Professeur YVERNAULT à LIMOGES et particulièrement Monsieur J.C. BOLLINGER pour l'aide qu'ils nous ont apportée à la mesure des constantes diélectriques et des indices de réfraction, de même le Laboratoire de Monsieur le Professeur BRUN à MONTPELLIER pour la mesure des densités.

- ANNEXE II -

Détermination de la constante de stabilité du complexe $Ag(SCN)_2^-$

Contrairement au cas des autres complexes halogénures de l'argent, la détermination de la constante de stabilité du complexe $Ag(SCN)_2^-$ est plus difficile par suite de la coexistence des espèces $Ag(SCN)_3^{2-}$ et $Ag(SCN)_2^-$ pour une fraction titrée supérieure à 0,12.

On peut résoudre le problème en calculant la constante β_{21} pour chaque point de la courbe de titrage ($0,12 < x < 0,30$).

Considérons les bilans matière en cation Ag^+ et thiocyanate :

$$C_o = 2\ Ag(SCN)_2^- + 3\ Ag(SCN)_3^{2-} + SCN^- \quad (I)$$

$$C_o x = Ag(SCN)_2^- + Ag(SCN)_3^{2-} + Ag^+ \quad (II)$$

la concentration d'argent peut être négligée dans la dernière équation devant celle des autres espèces.

En soustrayant membre à membre les équations (I) et (II), il vient :

$$C_o(1-x) = Ag(SCN)_2^- + 2\ Ag\ (SCN)_3^{2-} + SCN^- \quad (III)$$

D'après la constante de formation β_3 du complexe $Ag(SCN)_3^{2-}$ déjà déterminée on a :

$$Ag(SCN)_3^{2-} = \beta_3\ Ag^+\ |SCN^-|^3 \quad (IV)$$

En reportant dans II :

$$Ag(SCN)_2^- = C_o x - \beta_3\ Ag^+\ |SCN^-|^3 \quad (V)$$

L'équation (III) devient alors :

$$C_o(1-x) = C_o x - \beta_3 \, Ag^+ \, |SCN^-|^3 + 2 \, \beta_3 \, Ag^+ \, |SCN^-|^3 + SCN^-$$

$$C_o(1-2x) = \beta_3 \; Ag^+ \, |SCN^-|^3 \; + \; SCN^- \qquad (VI)$$

Connaissant Ag^+ en chaque point de la partie de la courbe de titrage considérée, on en déduit la concentration de SCN^- restante en résolvant l'équation (VI).

La concentration en $Ag(SCN)_2^-$ est alors calculée à partir de l'équation (III).

Il est ensuite facile de déterminer la constante β_2 :

$$\beta_2 = \frac{|Ag(SCN)_2^-|}{|Ag^+||SCN^-|^2}$$

La constante des résultats obtenus permet de vérifier la validité de la méthode.

- ANNEXE III -

Système de référence ferrocène/ferricinium dans les différents mélanges

Nous rappelons que les résultats utilisés concernant les coefficients d'activité de transfert des halogénures de l'eau au mélange H_2O-ODPN ont été obtenus en utilisant l'hypothèse de Strehlow.

Le cation ferricinium donnant des complexes avec certains anions, il est important de préciser les conditions expérimentales :

- dans les milieux riches en eau nous avons utilisé le nitrate de potassium comme électrolyte support lors de la détermination du potentiel de demi-vague d'oxydation du ferrocène, aucune modification sensible n'a été observée en opérant en présence de perchlorate de potassium .

- dans les milieux riches en ODPN nous avons utilisé du perchlorate de tétrabutylammonium pour des raisons évidentes de solubilité.

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - Ger. Offen. 2-124-621 Brevet.

2 - W.H. SELCER et D. De BARDE
U.S. Patent 2 816 130,(1957).

3 - D.A. SKINNER
Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 222.

4 - R.C. BINNING et J.F. JENNINGS
U.S. Patent 2908-730,(1958).

5 - J.C. BOLLINGER et M. PERSIN
Travaux non publiés.

6 - J. DURANDET
Rev. Inst. Franc. Pétrole Ann. Combust. 12 (1957) 1161.

7 - P. CHOVIN
Bull. Soc. Chim. Fr. (1964) 1800.

8 - G. CASTEIGNAU
Thèse de Doctorat ès Sciences LIMOGES (1971).

9 - E.M. KOSOWER
J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 3253.

10 - T.M. KRYGOWSKY et W.R. FAWCETT
J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 2143.

11 - U. MAYER, V. GUTMANN et W. GERGER
Monatsh. Chem. 106 (1975) 1235.

12 - G. CARRIERE
Chemische Techniek (1952) 145.

13 - K.W. SAUNDERS
Ind. Eng. Chem. 43 (1951) 121.

14 - Ir. KIKIC et P. ALESSI
Gaz. Chim. Ital. 103 (1973) 699.

15 - D. RIPA, A. De ANGELIS et V. BERTI
Riv. Combust. 10 (1956) 809.

16 - E.F. ZHURAVLEV et I.K. ZHURAVLEVA
Zh. Obshch. Khim. 45 (1975) 497.

17 - I.K. ZHURAVLEVA et Z.R. RASHITOVA
Zh. Obshch . Khim. 45 (1975) 1201.

18 - I.K. ZHURAVLEVA et E.F. ZHURAVLEV
Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 20 (1977) 792.

19 - E.M. PEARCE et L.T.C. LEE
J. Polym. Sc. 9 (2) (1971) 557.

20 - J.Y. GAL et M. PERSIN
C.R. Acad. Sci. (PARIS) 280 C (1975) 1259.

21 - R.M. FUOSS, L. ONSAGER et J.F. SKINNER
J. Phys. Chem. 69 (1965) 2581.

22 - R.M. FUOSS et L. ACCASCINA
Electrolytic Conductance Interscience Publishers NEW YORK (1959).

23 - Documentation TACUSSEL.

24 - A.C. HARKNESS et H.M. DAGGET
Can. J. Chem. 43 (1965) 1215.

25 - R.M. FUOSS et R. HIRSH
J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 1013.

26 - J.C. BOLLINGER, Th. YVERNAULT, J.Y. GAL et F. PERSIN
Can. J. Chem. 54 (1976) 3060.

27 - C.H. SPINGER, J.F. COETZEE et R.L. KAY
J. Phys. Chem. 73 (1969) 471.

28 - M. L'HER
Thèse de doctorat ès Sciences BREST (1973).

29 - M. DELLA MONICA, U. LAMANNA et L. SENATORE
J. Phys. Chem. 72 (1968) 2124.

30 - P.G. SEARS, J.A. CARUSO et A.I. POPOV
J. Phys. Chem. 71 (1967) 905.

31 - R. ZWANZIG
J. Chem. Phys. 52 (1970) 3625.

32 - J.Y. GAL, C. LAVILLE, F. PERSIN, M. PERSIN, J.C. BOLLINGER et Th. YVERNAULT
Can. J. Chem. 57 (1979) 1127.

33 - R.L. KAY et D.F. EVANS
J. Phys. Chem. 70 (1966) 2325.

34 - R.L. KAY, B.J. HALES et G.P. CUNNINGHAM
J. Phys. Chem. 71 (1967) 3925.

35 - R.A. ROBINSON et R.H. STOKES
Electrolytes solutions Butterworths London (1959) p. 124.

36 - R.M. DIAMOND
J. Phys. Chem. 67 (1963) 2513.

37 - V.A. PLESKOV
Zhur. Fiz. Khim. 22 (1948) 351.

38 - J. COURTOT-COUPEZ et M. LE DEMEZET
Bull. Soc. Chim. Fr. (1967) 4744.

39 - G. DURAND et B. TREMILLON
Bull. Soc. Chim. Fr. (1963) 2855.

40 - F.G. THOMAS et I.M. KOLTHOFF
J. Phys. Chem. 69 (1965) 3049.

41 - J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER
Bull. Soc. Chim. Fr. (1970) 1631.

42 - J. LELIEVRE, C. LE FEUVRE et R. GABORIAUD
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 275 C (1972) 1455.

43 - J.Y. GAL et M. PERSIN
J. Electroanal. Chem. 77 (1977) 361.

44 - J.P. BILLON
Bull. Soc. Chim. Fr. (1962) 863.

45 - G. CAUQUIS et D. SERVE
J. Electroanal. Chem. 27 (1970) 3.

46 - J.Y. CABON et M. L'HER
Bull. Soc. Chim. Fr. (1974) 1020.

47 - J.Y. GAL et M. PERSIN
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 280 C (1975) 1305.

48 - N. NGUYEN VAN KIET et M. BREANT
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 262 C (1966) 955.

49 - M. BREANT, M. BAZOUIN, C. BUISSON, M. DUPIN et J.C. REBATTU
Bull. Soc. Chim. Fr. (1968) 5065.

50 - A. FOLL et M. LE DEMEZET
Bull. Soc. Chim. Fr. (1972) 1207.

51 - J.C. TOULLER, M. GRALL, M. BIGOIS et B. TREMILLON
Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) 1853.

52 - M. BIGOIS, B. TREMILLON et J.C. TOULLER
Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) 1847.

53 - J. HEYROWSKY et J. KUTA
Principles of polarography Academic Press (1966).

54 - M. NERNST
Z. Phys. Chem. 2 (1888) 613.

55 - J.Y. GAL et M. PERSIN
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 283 C (1976) 37.

56 - J. COURTOT-COUPEZ et C. MADEC
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 268 C (1969) 1856.

57 - J.Y. GAL et Th. YVERNAULT
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 277 C (1973) 1343.

58 - J. DESBARRES
Bull. Soc. Chim. Fr. (1961) 502.

59 - J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 266 C (1968) 1286.

60 - L.G. SILLEN et A.E. MARTELL
"Stability constants of metal ions complexes" The Chemical Society
Londres (1964).

61 - J. COURTOT-COUPEZ et C. MADEC
Bull. Soc. Chim. Fr. (1971) 4626.

62 - Ch. SINIKI
Bull. Soc. Chim. Fr. (1966) 194.

63 - B.S. SOUTHVORTH et R. OSTERYOUNG
Anal. Chem. 33 (1961) 208.

64 - J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER
Bull. Soc. Chim . Fr. (1969) 675.

65 - J. COURTOT-COUPEZ et C. MADEC
Bull. Soc. Chim. Fr. (1971) 4621.

66 - A. RINGBOM
"Les complexes en chimie analytique" Dunod Paris (1967).

67 - R. ALEXANDER, E.C.F. KO, Y.C. MAC et A.J. PARKER
J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 3703.

68 - J.C. BARDIN
Thèse de doctorat ès Sciences PARIS (1972)

69 - Y. MATSUI et Y.L. KUROSAKI
Bull. Chem. Soc. Japan (1970) 2046.

70 - R.K. KUCHHAL et K.L. MALLIK
Anal. Chem. 51 (1979) 392.

71 - J. DESBARRES
Bull. Soc. Chim. Fr. (1962) 2103.

72 - I.M. KOLTHOFF, S. BRUCKENSTEIN et M.K. CHANTOONI
J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 3927.

73 - LEPORT
Thèse doctorat 3ème cycle (1965) Rapport CEA R 2904 (1966).

74 - I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI et S. BHOWMIK
Anal. Chem. 39 (1967) 1627.

75 - A.G. KOZACHENKO, E.I. MATROSOV et M.I. KABACHNIK
J. Acad. Sci. USSR (Traduction) original : 7 (1976) 1476.

76 - R.L. BENOIT et P. PICHET
J. Electroanal. Chem. 43 (1973) 59.

77 - I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI
J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 4428.

78 - J. TALARMIN, M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ
J. Chem. Research(M)(1977) 0327.

79 - M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ
J. Electroanal. Chem. 48 (1973) 265.

80 - K. ISUTSU, I.M. KOLTHOFF, T. FUGINAGA, M. HATTORI et M.K. CHANTOONI
Anal. Chem. 49 (1977) 503.

81 - G. CHARLOT
Chimie Analytique Générale Tome I Masson (1967).

82 - I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI
J. Phys. Chem. 70 (1966) 856.

83 - I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI et S. BHOWMIK
J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 5430.

84 - I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI
J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 1004.

85 - J.F. COETZEE et G.P. CUNNINGHAM
J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 2534.

86 - J.F. COETZEE et G.R. PADMANABHAN
J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5005.

87 - D. BAUER et A. FOUCAULT
J. Electroanal. Chem. 67 (1976) 19.

88 - M. BORN
Z. Phys. 1 (1920) 45.

89 - V.M. LATIMER, K.S. PITZER et C.M. SLANSKI
J. Chem. Phys. 7 (1939) 108.

90 - V.A. PLESKOV
Ups. Khim. 16 (1947) 254.

91 - H. STREHLOW
dans J.J. LAGOWSKI The chemistry of non aqueous solvents Vol. 1
Academic Press New York (1966).

92 - R. ALEXANDER, A.J. PARKER, J.H. SHARP et W.E. WAGHORNE
J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 1148.

93 - D. BAUER et J.P. BECK
Bull. Soc. Chim. Fr. (1973) 1252.

94 - E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN et G. KOHNSTAM
J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 5801.

95 - R. FUCHS, J.L. BEARS et R.F. RODEWALD
J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 5797.

96 - L.P. HAMMETT et A.J. DEYRUP
J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 2721.

97 - R.H. BOYD dans J.F. COETZEE et C.O. RITCHIE
Soluté-solvent interactions Marcel Dekker inc. New York (1969).

98 - G. DURAND
Thèse de doctorat ès Sciences Paris (1970).

99 - D.R. GOGLEY, J.N. BUTLER et E. GRUNWALD
J. Phys. Chem. 75 (1971) 1477.

100 - M. L'HER, D. MORIN BOZEC et J. COURTOT-COUPEZ
J. Electroanal. Chem. 55 (1974) 133.

101 - R.G. PEARSON
J. Amer. Chem. Soc. 85 (1963) 3533.

102 - D. De BARROS, J.Y. GAL, M. PERSIN et F. PERSIN
J. Electroanal. Chem. 99 (1979) 347.

103 - J. COURTOT-COUPEZ, M. LE DEMEZET, A. LALOUENAN et C. MADEC
J. Electroanal. Chem. 29 (1971) 21.

104 - M. L'HER, D. MORIN BOZEC et J. COURTOT-COUPEZ
J. Electroanal. Chem. 61 (1975) 99.

105 - C. BARRAQUE, J. VEDEL et B. TREMILLON
Anal. Chim. Acta 46 (1969) 263.

106 - F.A.V. SULLIVAN, K.W. SAUNDERS et D. CONN
U.S. Patent 2-684-388 (1954).

107 - E. MEDCALF, B. BROOK et W.E. SISCO
U.S. Patent 2 568 159 (1951).

108 - R.H. COLE dans C.P. SMITH
Dielectric behavior and structure Mc Graw Hill New York (1955).

109 - E.A. GUGGENHEIM
Trans. Faraday Soc. 45 (1949) 714.

110 - D. DECROOCQ
Bull. Soc. Chim. Fr. (1964) 127.

111 - J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 275 C (1972) 103.

112 - J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 275 C (1972) 195.

113 - D. De BARROS
Thèse 3ème cycle Montpellier (1977).

114 - B. CASTELLAS
D.E.A. Montpellier (1979).

115 - J. DESBARRES
Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) 3240.

116 - B. CASTELLAS
Thèse 3ème cycle en préparation.

117 - F. QUENTEL, J.Y. CABON, M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ
C. Rend. Acad. Sci. (Paris) 284 C (1977) 917.

118 - J.Y. CABON, M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ
J. Chem. Research (M) (1978) 4301.

119 - J.Y. CABON, M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ
J. Chem. Research (M) (1978) 4310.